



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**REOLOGIE ALKALICKY AKTIVOVANÉ STRUSKY V
RANÝCH STÁDIÍCH JEJÍ HYDRATACE**

RHEOLOGY OF ALKALI-ACTIVATED SLAG DURING ITS EARLY HYDRATION STAGES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Miroslav Pazour

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1344/2018
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Miroslav Pazour**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Název bakalářské práce:

Reologie alkalicky aktivované strusky v raných stádiích její hydratace

Zadání bakalářské práce:

- 1) Literární rešerše
- 2) Měření reologických parametrů past na bázi alkalicky aktivované strusky při současném sledování tuhnutí pomocí Vicatova přístroje
- 3) Měření kalorimetrických křivek při hydrataci alkalicky aktivované strusky a jejich porovnání s vývojem reologických parametrů.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Miroslav Pazour
student(ka)

Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá sledováním viskoelastických parametrů past na bázi alkalicky aktivované vysokopecní strusky během hydratace. Ta byla sledována pomocí izotermického kalorimetru a pro další porovnání byl také stanoven počátek a konec tuhnutí měřených směsí Vicatovou jehlou. Tyto parametry byly měřeny v závislosti na dávce aktivátoru (vodní sklo) a organické přísady (hexylenglykol) a vzájemně porovnány. Bylo pozorováno, že u čerstvých směsí s nižšími dávkami aktivátoru převažoval jejich elastický modul nad ztrátovým, zatímco s rostoucí dávkou aktivátoru začínala převažovat viskózní složka a spíše klesal komplexní modul. Naopak s rostoucí dávkou hexylenglykolu tento modul výrazně narůstal. Vývoj modulů v čase koreloval s kalorimetrickými křivkami a časy tuhnutí. V době tuhnutí, ke které docházelo při tvorbě primárního C-A-S-H, narůstaly hodnoty viskoelastických modulů o několik řádů.

ABSTRACT

This bachelor thesis focuses on the measurement of viscoelastic parameters of mixtures based on alkali-activated blast furnace slag during hydration. Hydration was monitored using isothermal calorimeter and initial and final setting time was determined for another comparison by Vicat's needle. These parameters were measured depending on activator dosage (water-glass) and organic admixture dosage (hexylene glycol) and compared with each other. It was observed that storage modulus prevailed over loss modulus in fresh mixtures with lower dosage of activator, whereas in mixtures with higher dosage of activator viscous component began to prevail and complex modulus was rather decreasing. Conversely, in mixtures with higher hexylene glycol dosage complex modulus was significantly increasing. Evolution of modules in time correlated with calorimetric curves and setting times. During setting time, which is assigned to formation of primary C-A-S-H, values of viscoelastic parameters was remarkably increasing

KLÍČOVÁ SLOVA

Izotermická kalorimetrie, hydratace, reologické parametry, viskoelastické vlastnosti, oscilační měření, doba tuhnutí

KEYWORDS

Isothermal calorimetry, hydration, rheological parameters, viscoelastic properties, oscillation measurement, setting time

PAZOUR, Miroslav. *Reologie alkalicky aktivované strusky v raných stádiích její hydratace*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/113322>.
Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů.
Vedoucí práce Vlastimil Bílek

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Vlastimilu Bílkovi, PhD. za jeho odborné vedení, cenné rady, vědomosti, vstřícnost, ale také za trpělivost. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Radoslavu Novotnému, PhD. za měření kalorimetrických křivek a v neposlední řadě přátelům, ale hlavně mé rodině a mé přítelkyni za psychickou podporu a poskytnutí zázemí během celého mého studia.

OBSAH

1 Úvod	6
2 Teoretická část.....	7
2.1 Alkalicky aktivované materiály	7
2.2 Alkalické aktivátory	7
2.2.1 Sodné vodní sklo	8
2.3 Prekurzory	8
2.3.1 Vysokopecní struska	9
2.3.1.1 Zpracování vysokopecní strusky	10
2.3.1.2 Vlastnosti mleté vysokopecní strusky.....	10
2.4 Hydratace alkalicky aktivované strusky	11
2.5 Interakce v suspenzi	13
2.6 Reologie	14
2.6.1 Oscilační měření	15
2.6.2 Time-sweep	17
2.7 Reologie alkalicky aktivované strusky	17
3 Experimentální část	18
3.1 Použité materiály	18
3.1.1 Mletá granulovaná vysokopecní struska.....	18
3.1.2 Vodní sklo sodné	18
3.1.3 Hexylenglykol	18
3.1.4 Portlandský cement.....	18
3.1.5 Demineralizovaná voda	18
3.2 Příprava směsí	19
3.3 Použité metody měření a zařízení	20
3.3.1 Hybridní Reometr Discovery HR-2.....	20
3.3.2 Izotermická kalorimetrie.....	20
3.3.3 Stanovení dob tuhnutí	20
3.4 Výsledky a diskuze	22
3.4.1 Doba tuhnutí směsí	22
3.4.2 Izotermická kalorimetrie.....	23
3.4.3 Izotermická kalorimetrie a vývoj viskoelastických parametrů.....	26
3.4.3.1 Vliv přísady na vývoj viskoelastických parametrů.....	33
3.4.4 Vývoj viskoelastických parametrů cementu	36
3.4.5 Optimalizace měření pomocí reometru	38
4 Závěr.....	41
5 Reference	42

6 Seznam tabulek.....	46
7 Seznam obrázků.....	47
8 Přílohy	i
8.1 Příloha č. 1: Granulometrie mleté granulované vysokopecní strusky	i
8.2 Příloha č. 2: Ukázka opakovatelnosti reologických měření.....	i
8.3 Příloha č. 3: LVE oblasti směsí.....	ii

1 ÚVOD

Cement je hned po vodě, kterou používáme dnes a denně, druhá nejvíce používaná látka na světě [1]. Už to naznačuje, jaké množství cementu se musí vyprodukovat a použít. Například v roce 2018 bylo celosvětově vyprodukováno přibližně 4,1 miliard tun cementu [2]. Současně se vyprodukuje velké množství emisí v podobě CO₂ a dalších nežádoucích látek ať už během výroby, dopravy či zpracování. S tím jsou úzce spojeny klimatické změny a jiné environmentální dopady. Pro zajímavost Mezivládní panel pro změnu klimatu (IPCC) vydal v roce 2018 zvláštní zprávu, ve které navrhuje postupy pro razantní snížení emisí v krátkém časovém úseku, aby se zabránilo vážným dopadům změny klimatu, čímž se snaží vyvíjet tlak na vlády a společnosti po celém světě. I přes to, že cementárny v současnosti podléhají přísným kontrolám, využívají systémů redukcí těchto emisí a musí nakupovat emisní povolenky, které zavedla EU, patří cementářský průmysl k největším producentům CO₂ na světě (3. příčka). Je snahou cement nahradit alespoň částečně alternativními pojivy, u kterých nebude produkce emisí tak výrazná a oproti cementu se sníží.

Tím by mohly být alkalicky aktivované systémy, kam patří i alkalicky aktivovaná struska. Velký problém, který brání její standardizaci a praktickému využití, je vysoká míra smršťování při vysychání. Dále je potřeba pochopit a popsat chování těchto materiálů během hydratačních reakcí. K tomu by mohlo přispět studium reologických parametrů během hydratace, které nám mohou poskytnout více informací o chování alkalicky aktivované strusky například ve srovnání s praktickými testy zpracovatelnosti rozlitím na střešacím stolku. Měření je ovlivněno mnoha faktory a je obestřeno některými obtížemi, mezi které patří například velké množství různých velikostí částic, případné interakce mezi nimi, smrštění, vysychání a chemické reakce, se kterými je spojena změna reologických parametrů. Drtivá většina studií zabývajících se reologií alkalicky aktivované strusky se zabývá tokovými křivkami čerstvě namíchaných směsí, které jsou však omezeny jen na čerstvé tekuté vzorky. Studií, které by sledovaly vývoj viskoelastických parametrů během strukturních změn v čase, je velmi málo, a proto bylo zvoleno téma této práce.

Cílem této bakalářské práce je sledovat vliv hydratace směsí alkalicky aktivované strusky na vývoj viskoelastických vlastností vzorku pomocí oscilačního režimu hybridního reometru, pokusit se optimalizovat tato měření, nalézt a pokusit se vyřešit jejich úskalí a tím ověřit také vhodnost této metody pro daná měření. Pro porozumění strukturních změn a podložení výsledků je cílem i stanovit doby tuhnutí směsí prostřednictvím normovaného Vicatova přístroje a pro porovnání sledovat také průběh hydratace obdobné sady vzorků alkalicky aktivované strusky prostřednictvím izotermického kalorimetru během hydratace.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Alkalicky aktivované materiály

Alkalicky aktivovaný materiál je pojivový systém, který vznikl alkalickou reakcí prekurzoru a alkalického aktivátoru. Prekurzor je prášková surovina bohatá na hlinitokřemičitany. Alkalický aktivátor se používá v pevné formě nebo rozpuštěný ve formě roztoku a je zdrojem alkálií. Obecně je to jakákoliv rozpustná látka, která má schopnost urychlovat rozpouštění prekurzoru, zvyšovat pH reakce směsi a poskytovat kationty alkalických kovů. Touto reakcí vznikne pasta podobná cementové pastě, která s časem tuhne a tvrdne podobně jako portlandský cement rozdělaný s vodou. Výsledný produkt je tedy vytvrzený pojivový materiál s hydraulickými vlastnostmi [3; 4].

Je potřeba vždy zvolit k různému prekurzoru vhodný alkalický aktivátor. Zvolenou dvojicí jsou řízeny mimo jiné i výsledné vlastnosti vzniklého materiálu. V současnosti již existují některé systematické postupy, kterými lze předpokládat vhodný aktivátor pro daný prekurzor. Vhodný prekurzor se volí i dle lokální dostupnosti, protože pokud se musí prekurzor dovážet na velké vzdálenosti roste tím i jeho ekologická stopa. Pro vhodné zvolení alkalicky aktivovaného systému může dopomoci analýza chemického složení vstupních materiálů [4].

Z důvodu, že alkalické aktivátory jsou obvykle silně korozivní roztoky je snaha vyhledávat a zkoumat možnosti aktivace pevnými, práškovými aktivátory, aby se minimalizovaly rizika zacházení s takovými látkami. Také by výsledkem mohla být předem připravená směs práškového prekurzoru a aktivátoru, ke kterému by stačilo pouze přidat vodu, popřípadě i kamenivo, podobně jako u dnes běžných cementů, což by umožnilo snazší přípravu a lepší a bezpečnější manipulaci [5].

2.2 Alkalické aktivátory

Pro alkalickou aktivaci se používají alkalické soli nebo hydroxidy alkalických kovů. Vědec Viktor Glukhovskij z Ukrajiny (tehdejší SSSR) rozdělil alkalické aktivátory podle chemického složení do šesti skupin [6].

Tab. 1: Rozdělení alkalických aktivátorů do skupin podle chemického složení, kde $M = Na^+, K^+, Li^+, Rb^+, Cs^+$, čerpáno z [6]

Skupina	Chemické složení
Hydroxidy	MOH
Bezkrémičité soli slabých kyselin	M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF atd.
Křemičitany	$M_2O \cdot nSiO_2$
Hlinitany	$M_2O \cdot nAl_2O_3$
Hlinitokřemičitany	$M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$
Bezkrémičité soli silných kyselin	M_2SO_4

Platí, že největší význam mají jejich sodné varianty. To je způsobeno tím, že sodné aktivátory jsou komerčně dostupnější chemikálie než ostatní druhy aktivátorů a také jsou dostupnější z ekonomického hlediska. Avšak draselné a sodné varianty jsou si vlastnostmi velmi podobné. Nejčastěji využívané alkalické aktivátory jsou tedy hydroxid sodný (NaOH), sodné vodní sklo ($Na_2O \cdot nSiO_2$) a v menší míře uhličitan a síran sodný (Na_2CO_3 a Na_2SO_4) [6].

Na konečné vlastnosti a průběh hydratace má významný vliv typ použitého aktivátoru, jeho složení a koncentrace. Existuje experimentálně stanovená doporučená dávka aktivátoru pro alkalickou aktivaci, ale dávka se může lišit právě v závislosti na použitém aktivátoru, jeho složení, ale také na dalších podmínkách jako je typ a složení prekursoru [5].

2.2.1 Sodné vodní sklo

Vodní sklo sodné je viskózní vodný roztok křemičitanu sodného, čiré až mírně zakalené barvy o vysokém pH. Vodní sklo tuhne a tvrdne na vzduchu díky reakci se vzdušným CO_2 , což nalézá právě využití v různých lepidlech a lepení šamotových vyzdívek ve slévárenských pecích, krbech a kamnech. Vodní sklo má ale mnohem širší spektrum využití. Dříve se používalo pro konzervaci vajec. Nyní se používá i k výrobě mýdel, v papírenském průmyslu, ve stavebním průmyslu k výrobě různých lepidel, směsí, pojiv, nátěrových hmot, speciálních cementů k imobilizaci zvláště nebezpečných, radioaktivních odpadů, barev, v čistírnách odpadních vod a také do směsí určených pro torkretování (= stříkaný beton) [6; 7].

Vyrábí se dvěma způsoby. Prvním způsobem je přes pevný křemičitan sodný, kdy se nejprve taví sklářský písek s alkalickým tavidlem (soda či potaš) při vysoké teplotě 1 400–1 600 °C. Vzniká tavenina křemičitanu sodného v případě, že se použila soda (Na_2CO_3). Následně se sklovina prudce ochladí a pnutí v materiálu vzniká pevný materiál rozpraskaný na malé kousky (podobné ledu), což zlepšuje rozpouštění v autoklávu za pomoci hydroxidu sodného, vody, zvýšené teploty a tlaku. Touto metodou lze také vyrábět i vodní skla draselná. Druhým způsobem je proces, kdy dochází přímo k rozpouštění křemičitého (sklářského) písku v autoklávu za pomoci hydroxidu sodného, vody, zvýšené teploty a tlaku. Tímto způsobem lze vyrábět pouze některé typy sodných vodních skel [7].

Parametr n ve vzorci vodního skla ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) udává molární poměr SiO_2 ku Na_2O , kterému se říká křemičitý modul (také M_s). Ten může nabývat jakýchkoliv hodnot, ale komerčně se využívají tekutá sodná vodní skla s křemičitým modulem 1,6 až 3,85, protože mimo interval těchto hodnot existují vodní skla pouze s omezenou stabilitou. Vodní skla s různým modulem se liší v jejich vlastnostech a také v praktickém využití [6].

Dle zdrojů [3; 6; 7] je viskozita vodního skla závislá na koncentraci, křemičitém modulem a teplotě. Viskozita s rostoucí koncentrací a rostoucím křemičitým modulem rapidně roste a se zvyšující se teplotou naopak rapidně klesá. Viskozita ovlivňuje manipulovatelnost a zpracovatelnost čerstvě připravené pasty alkalicky aktivované strusky.

2.3 Prekurzory

V alkalicky aktivovaných materiálech se nejvíce používají jako prekurzory jemnozrnné vedlejší průmyslové produkty. Mohou to být popílky, vysokopecní struska, křemičité úlety, ocelářská struska, přírodní pucolán atd. Tím se pro ně často nalézá efektivní využití převážně ve stavebních a technických aplikacích. Stávají se tak žádanými i ekonomicky přínosnými surovinami v těchto odvětvích průmyslu [8].

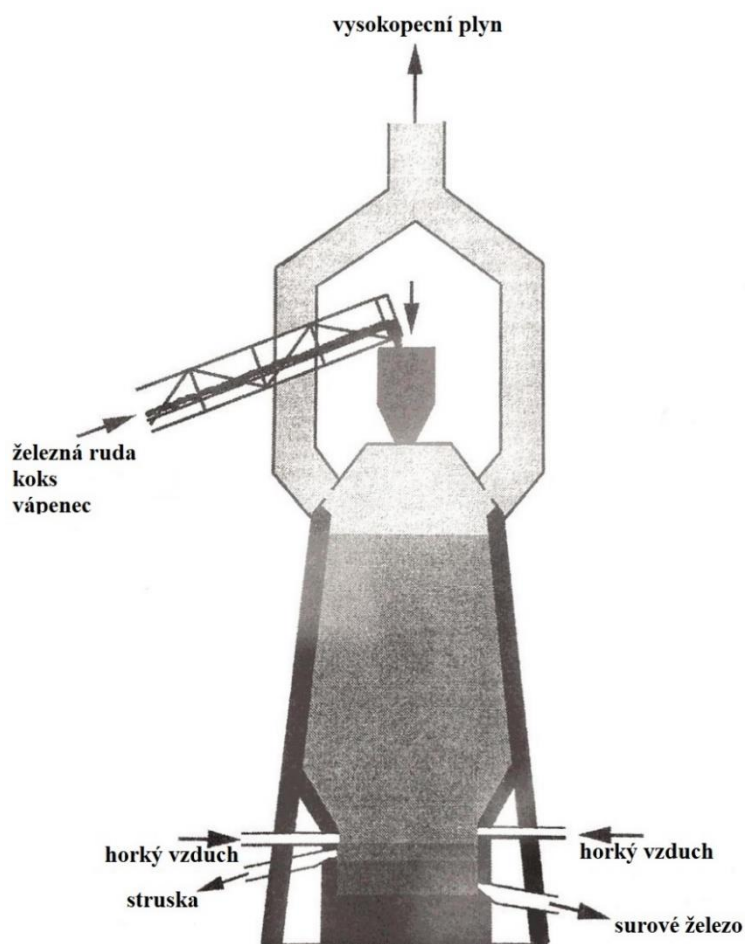
Je snaha optimalizovat podmínky aktivace, faktory ovlivňující její průběh a hlouběji studovat strukturu, chování a složení těchto druhotných surovin, aby bylo možno vytvořit normy, díky kterým se usnadní a urychlí zavedení těchto materiálů do komerční sféry [3].

2.3.1 Vysokopecní struska

Vysokopecní struska je průmyslový vedlejší produkt, který je v současnosti ceněnou surovinou. Cena je téměř srovnatelná s cementem. Vzniká při výrobě surového železa ve vysoké peci (odtud název „vysokopecní“), jejíž schéma je znázorněno na obr. 1.

Vysoká pec je uvnitř vyzděna žáruvzdornou vyzdívkou ze šamotových a grafitových cihel a zvenčí je tvořena ocelovým nosným pláštěm a je chlazena vodou. Horní část pece má obvykle tvar rozbíhajícího se kužele, což má eliminovat vytváření klenby vsádky a v důsledku toho přerušení kontinuálního provozu. Naopak dolní část je obráceně tvarovaná. Díky tomu se tvoří klenba, která funguje jako rošt. Tento rošt se postupně sesouvá a odtéká struska a surové železo. Vzhledem k tomu, že roztavená struska má nižší hustotu než surové železo, plave na jeho povrchu. To umožňuje poměrně jednoduše odvádět tyto dvě suroviny odděleně. Při výrobě se v daných intervalech provádí tzv. odpich železa a roztavené strusky ze spodní části pece.

Struskotvorné přísady (např.: vápenec, dolomit) se do vsádky přidávají společně s železnou rudou (Fe_2O_3) a koksem, vše se následně společně taví a prochází vysokou pecí [9]. Dle [10] připadá na 1 tunu vyprodukovaného surového železa 0,2–0,4 tun strusky. Toto množství je orientační, může se vyprodukovat i více strusky. Vše záleží na množství nečistot ve vsádce. Z toho plyne, že produkce strusky je poměrně velká a je potřeba ji využívat jakožto sekundární surovinu. Ve vysoké peci dochází k redukci oxidů železa ze vsádky při vysokých teplotách. Úlohou struskotvorných přísad je odstraňování nečistot z železa. Výsledným produktem je tedy struska, která obsahuje převážně SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , sloučeniny síry a další [9; 11].



Obr. 1: Zjednodušené schéma vysoké pece [9]

2.3.1.1 Zpracování vysokopecní strusky

Strusku je možno zpracovávat několika technologickými postupy. Chlazením na volném vzduchu vzniká kusová struska v krystalické formě bez žádných hydraulických vlastností. Využívá se jako kamenivo o definovaném tvaru a s dobrou odolností do betonů a asfaltu. Dalším způsobem může být peletizace, avšak předmětem zájmu této práce je granulovaná vysokopecní struska, která vzniká granulací. Starším provedením tohoto procesu je vypouštění roztavené strusky přímo do velkého bazénu s vodou, kde dochází ke vzniku částic desintegrací ve formě hrubého písku (= granulace). V současnosti se nejčastěji používá metoda, kdy je struska chlazená vysokotlakými vodními tryskami hned při výpusti z vysoké pece. Po granulaci se strusková kaše zpracovává v odvodňovacím systému. Procesem granulace dochází k eliminaci krystalické fáze díky rychlému a účinnému chlazení. Struska je tedy převážně v amorfní formě, protože krystaly nemají na svůj růst dostatek času. To je společně s daným chemickým složením a dalšími faktory nositelem latentně hydraulických vlastností [8; 12].

Granulovanou strusku je třeba následně pomlít, aby vznikla mletá granulovaná vysokopecní struska, která se používá jako hydraulické pojivo pro alkalickou aktivaci i jako příměs do řady směsných cementů s rozdílnými užitnými vlastnostmi. Pro výrobu portlandského struskového cementu se dá také využít společného mletí strusky a portlandského slínku se síranem vápenatým. Dle provedených studií bylo ale potvrzeno, že je výhodnější oddělené mletí, z důvodu horší melitelnosti strusky [8].

2.3.1.2 Vlastnosti mleté vysokopecní strusky

Jak již bylo nastíněno v předchozí kapitole, nositelem latentně hydraulických vlastností mleté vysokopecní strusky je její chemické složení, skelný stav a jemnost. Výraz latentně hydraulické vlastnosti znamená, že po přidání vody ke strusce nedochází prakticky k žádnému tuhnutí ani tvrdnutí. Dochází k němu po chemické aktivaci např.: alkalickými aktivátory. Platí, že čím větší jemnost mletí, tím dojde k lepšímu projevu latentně hydraulického potenciálu (rychlejší hydratace, zvýšení pevností). V současnosti se v České republice vyrábí produkty s jemností přibližně 400 m²/kg [8].

Chemické složení vysokopecní strusky záleží na konkrétní použité železné rudě, koksu, struskotvorných přísad a množství obsažených nečistot, které přešly do strusky během výroby. Z tohoto důvodu lze zastoupení chemických sloučenin interpretovat pouze jako interval [8]. Složení strusek se bude tudíž měnit i s místem těžby a místem výroby. Zajímavostí je, že na základě srovnání chemického složení různých strusek z několika zemí světa bylo zjištěno, že mají srovnatelný obsah SiO₂ a CaO, ale liší se hlavně v obsahu Al₂O₃, MgO, TiO₂ [6].

Tab. 2: Typické chemické složení mleté granulované vysokopecní strusky v (hm.%) – uvedeny hlavní složky. Může obsahovat v malých množstvích také například Na₂O, K₂O, TiO₂ atd., převzato z [8]

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	S ²⁻
30,50–40,80	30,90–46,10	5,90–17,60	0,10–4,72	1,66–17,31	< 3

Pro charakterizaci složení mleté granulované vysokopecní strusky, které hraje velkou roli při projevení hydraulických vlastností se používají koeficienty zásaditosti neboli moduly (analogicky k cementářským modulům). Tím nejzákladnějším je modul zásaditosti M_z , který vyjadřuje poměr součtu obsahu oxidu vápenatého a hořečnatého ku součtu obsahu oxidu křemičitého a hlinitého [8].

$$M_z = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (1)$$

Strusky, které mají hodnotu $M_z \geq 1$ jsou označovány za strusky zásadité a naopak ty, které mají hodnotu $M_z \leq 1$ za strusky kyselé. V praxi se strusky, které mají hodnotu zásaditého modulu v rozmezí 1,1–1,4 označují jako slabě zásadité a vykazují slabé nebo žádné hydraulické vlastnosti. Naopak vysoce zásadité strusky se označují strusky mající hodnotu tohoto modulu větší než 1,7 a jsou vhodné pro alkalickou aktivaci. Existuje mnoho variant charakterizačních kritérií, které se používají v různých zemích, zohledňují vliv dalších složek a používají se za nějakých specifických okolností [3; 8].

Avšak v České republice běžně postačuje pro obecnou charakteristiku složení strusky modul silikátový (2) a modul aktivity (3) [8].

$$M_s = \frac{SiO_2}{Al_2O_3} \quad (2)$$

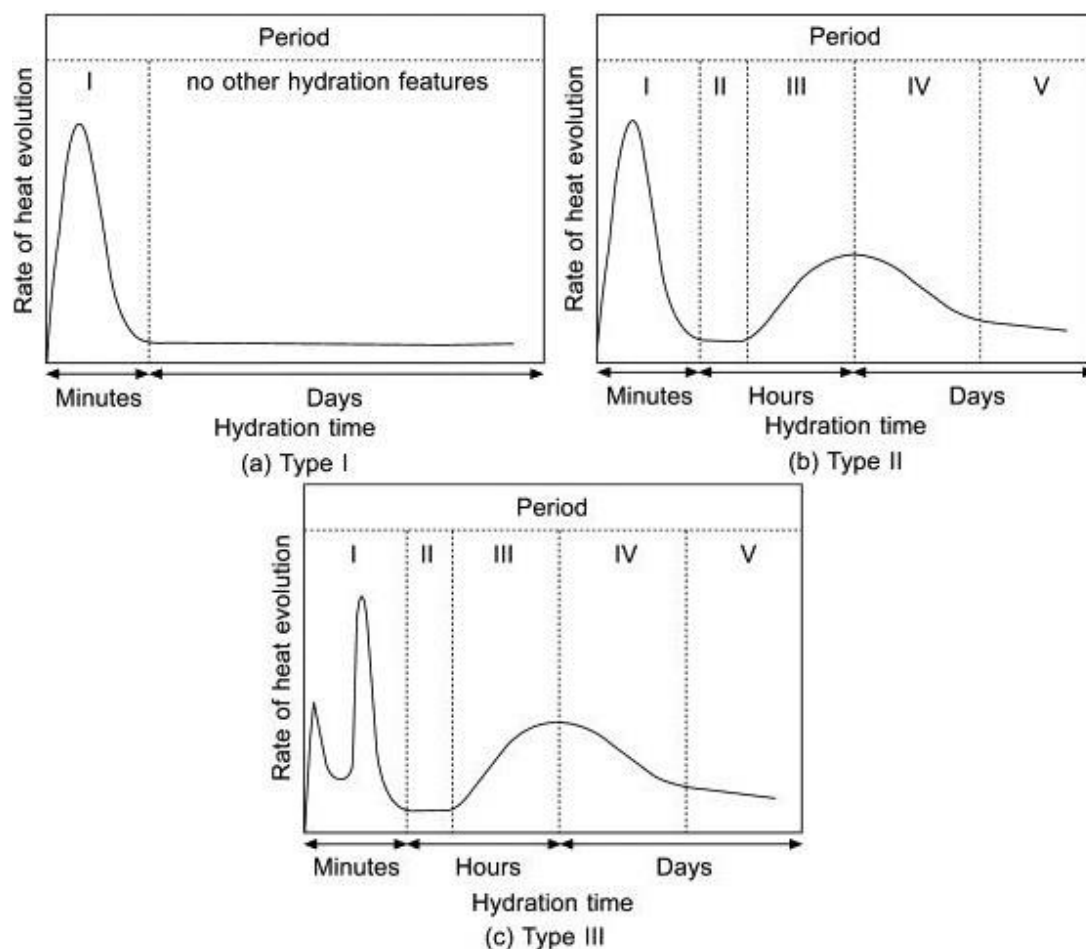
$$M_a = \frac{Al_2O_3}{SiO_2} \quad (3)$$

Po mineralogické stránce se ve strusce zásadité a neutrální vyskytují převážně minerály gehlenit ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$), akermanit ($2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$), melilit, což je pevný roztok dvou předchozích minerálů, merwininit ($3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$), wollastonit ($\beta\text{-}CaO \cdot SiO_2$), belit ($\beta\text{-}2CaO \cdot SiO_2$) a další. V kyselých struskách se vyskytují hlavně minerály anortit ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) a diopsid ($CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$) [8; 11].

2.4 Hydratace alkalicky aktivované strusky

Hydratací se označuje u cementů chemická reakce cementu a vody. U alkalicky aktivovaného materiálu jde o interakci prekursoru (např.: mleté vysokopecní strusky), vody a alkalického aktivátoru (např.: vodní sklo) [6].

Ke studiu raných fází hydratace cementu výborně posloužila izotermická kalorimetrie. Kalorimetrická křivka hydratace se dá rozdělit na iniciační (I), indukční (II), urychlovací (III), zpomalovací (IV) a difúzní (V) periodu. Ta se obdobně používá i pro alkalicky aktivovanou strusku, kdy se sleduje vývoj tepla v čase. Dle toho, jakým aktivátorem je struska aktivována je možno rozdělit kalorimetrické hydratační křivky do tří skupin (obr. 2) [5; 6].



Obr. 2: Znárodnění typů kalorimetrických křivek s vyznačenými periodami, převzato z [13]

Křivka typu I je typická pro směs strusky a vody a také strusky a Na_2HPO_4 (při 25 a 50 °C). Dochází pouze k malému vývoji tepla hned v prvních minutách v iniciační periodě a dále již nedochází k žádnému vývoji tepla. Tyto směsi obecně tuhnou a tvrdnou velmi pomalu, nebo spíše vůbec [5; 6].

Křivka druhého typu je typická pro hydrataci portlandského cementu a pro alkalickou aktivaci pomocí NaOH. K rychlejšímu vývoji tepla dochází opět v iniciační periodě a následně se objevuje další vývoj tepla o něco později v urychlovací periodě. Na pozici a výšku těchto dvou píků má vliv složení, dávka aktivátoru a také okolní teplota [5; 6].

V třetím typu se vyskytují celkem tři píky. První dva píky, iniciační a dodatečný iniciační, se nacházejí velmi blízko sebe v iniciační periodě. V závislosti na typu, složení, dávce aktivátoru a teplotě mohou být různě velké, a dokonce může dojít k jejich splynutí. Iniciační pík je spjat se smáčením a částečným rozpouštěním částic strusky. Dodatečnému iniciačnímu píku je přiřazována reakce mezi rozpuštěnými ionty Ca^{2+} pocházejícími z částic strusky a anionty pocházejícími z aktivátoru, to mohou být křemičitany. Dochází k intenzivnímu vzniku primárního C-A-S-H gelu. Tato reakce a při ní vznikající produkty mají výrazný vliv na doby tuhnutí a mechanické vlastnosti past. Třetí pík se nachází v urychlovací periodě, je spojen se zrychlením reakce, při níž dochází ke srážení hydratačních produktů, zejména sekundárního C-A-S-H gelu. Tento typ kalorimetrické křivky platí pro aktivaci strusky pomocí Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 při 25 °C, NaF při 25 i 50 °C a Na_3PO_4 při 50 °C. Právě při aktivaci Na_2SiO_3 a Na_2CO_3 při 50 °C bylo pozorováno ono sloučení prvních dvou píků [5; 6; 14].

Během hydratace dochází k rozbití struktury vysokopecní strusky, poté k polykondenzačním reakcím a precipitaci hydratačních produktů. Hydratace je heterogenní děj a je řízena několika mechanismy. Jedná se především o rozpouštění skelných částí strusky, nukleaci a růst počátečních pevných produktů, interakce a vazby na rozhraní těchto produktů a následné reakce, které jsou řízeny chemickými rovnovahami a difúzí reaktivních látek skrze již vytvořenou vrstvu produktů [3].

Vodní sklo má vysoce zásadité pH a rozpouští skelnou fázi. V momentě, kdy se částice mleté granulované vysokopecní strusky dostanou do kontaktu s roztokem, zahájí se díky OH^- přerušování vazeb Ca-O , Si-O a Al-O . V roztoku je vysoká koncentrace $[\text{SiO}_4]^{4-}$, které reagují s Ca^{2+} ionty rozpuštěnými u povrchu částic strusky. Vzniká primární C-A-S-H gel. Pokud je v roztoku nedostatek Ca^{2+} iontů a vysoká koncentrace $[\text{SiO}_4]^{4-}$ mohou křemičitanové ionty podléhat polykondenzačním reakcím mezi sebou [13].

Hlavním hydratačním produktem u alkalicky aktivované vysokopecní strusky je kalcium-aluminát-silikát-hydrát tzv. C-A-S-H gel, jehož struktura a složení je závislá na použitém aktivátoru. Například při aktivaci hydroxidem sodným vzniká více uspořádaná struktura C-A-S-H gelu než u aktivace vodním sklem. Tento produkt je obdobou C-S-H gelu, hydratačního produktu portlandského cementu. C-A-S-H gel má třívrstvou strukturu, složenou z dvou křemičitanových tetraedrických řetězců, mezi nimiž je vrstva CaO . Oproti C-S-H gelu má C-A-S-H gel tyto řetězce delší a může ve struktuře obsahovat i hliník, který nahrazuje křemík ve struktuře gelu. Další hydratační produkty mohou být AFm (aluminát-ferit monosulfátové) fáze, hydrotalcit, zeolity (gismondin, garronit), ettringit atd. Hydrataci velmi ovlivňuje pH aktivátoru, jelikož řídí rozpouštění prekursoru a následné reakce během hydratace. Kromě pH je důležitá také povaha aniontu aktivátoru. Například vodní skla již obsahují rozpuštěné křemičitanové ionty, které mohou reagovat s Ca^{2+} stejně jako ty, které se uvolňují při rozpouštění strusky. Podporují také další rozpouštění vápníku ze strusky tím, že reakcemi odebírají množství vápenatých iontů z roztoku. To je důvodem, proč aktivátory s obsahem křemičitanů poskytují i přes nižší pH ve srovnání s hydroxidy vyšší mechanické pevnosti. [3; 14; 15; 16].

2.5 Interakce v suspenzi

Pokud jsou částice strusky suspendované v roztoku vody a vodního skla může v důsledku disociace povrchových skupin částic strusky docházet k adsorpci nabitých částic, které jsou rozpuštěny v tomto roztoku (minerální nebo organické ionty atd.). Během rozpouštění skelné fáze ve strusce se štěpí vazby Si-O-Si , jak bylo psáno výše a vznikají silanolové skupiny Si-OH , které jsou schopny iontové výměny. Tedy při vysokém pH vodního skla může dojít k deprotonaci a vznikají na povrchu záporně nabitě skupiny Si-O^- , které dodají částici na povrchu záporný náboj. Částečné rozpouštění strusky při vysokém pH poskytuje v roztoku Ca^{2+} ionty, které jsou společně s Na^+ ionty z vodního skla přitahovány k záporně nabitým silanolovým skupinám. Pokud je koncentrace křemičitanových iontů vysoká v porovnání s dostupnými Ca^{2+} ionty v roztoku, mohou se na tomto kladně nabitěm povrchu srážet nebo adsorbovat právě záporně nabitě křemičitanové ionty a vzniká tak silná elektrická dvojvrstva. V důsledku mezi částicemi působí odpuzivé síly a suspenze se může jevit tekutější [17; 18].

Ovšem pokud se opět zvýší dávka vodního skla může docházet k opačnému jevu. Dalším zvýšením totiž roste i pH, které způsobuje intenzivnější rozpouštění skelné fáze strusky

a uvolňování většího množství kationtů Ca^{2+} a Mg^{2+} do roztoku. Ty se snáze adsorbují na silanolové skupiny než kationy Na^+ z vodního skla. Díky jejich dvojitému náboji může docházet po navázání na silanolovou skupinu i k interakcím se silanolovou skupinou nacházející se na jiné částici. Zároveň se nahodile adsorbují křemičitanové ionty. Částice jsou více provázané těmito interakcemi, a tudíž se zvýšenou dávkou vodního skla již nedochází ke vzniku odpudivých sil, ale spíše přitažlivých, přičemž se směs může jevit méně tekutá [17; 18].

2.6 Reologie

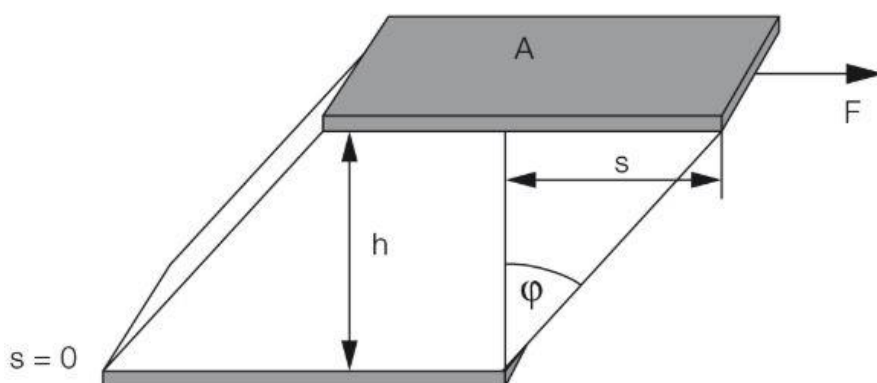
Reologie je vědní obor zabývající se tokovými a deformačními vlastnostmi všech možných materiálů. Název pochází z fráze „panta rhei“ vyřčené Platónem, která v překladu znamená „vše teče/plyne“. Z reologického hlediska může materiál vykazovat ideálně viskózní (disipace energie) a ideálně elastické vlastnosti (ukládání energie). Ve skutečnosti převážná většina materiálů vykazuje chování, které spadá mezi tyto dva idealizované extrémy. Takové materiály se nazývají viskoelastické a mohou mít do určité míry oba druhy vlastností. Do této oblasti patří i směs alkalicky aktivované strusky [17; 19].

Pro lepší pochopení deformačního chování materiálu se používá model dvou desek (obr. 3), kdy se horní deska pohybuje a spodní je stacionární. Reologický parametr smykové napětí τ je definován jako podíl síly F působící na plochu materiálu A (4). Smyková deformace γ je podíl dráhy vychýlení s a mezery h mezi deskami a je bezrozměrná (5), ovšem se uvádí obvykle v procentuálních jednotkách. Smykový modul pružnosti G je definován jako podíl smykového napětí τ a smykové deformace γ (6) a je používán pro popis pevných a viskoelastických pevných látek, nikoliv kapalin. Pro ty je vhodnější charakteristikou viskozita. Platí, že čím vyšší je hodnota tohoto modulu tím je materiál tužší [17; 19].

$$\tau = \frac{F}{A} \text{ (Pa)} \quad (4)$$

$$\gamma = \frac{s}{h} \text{ (-)} \quad (5)$$

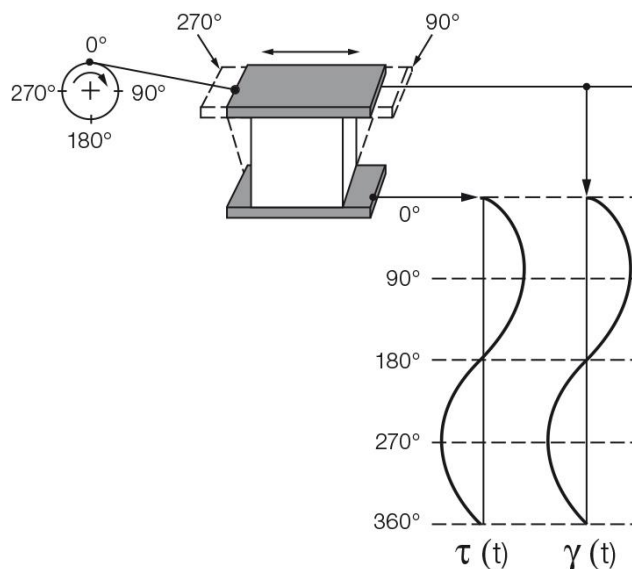
$$G = \frac{\tau}{\gamma} \text{ (Pa)} \quad (6)$$



Obr. 3: Schéma modelu dvou desek, kde h je mezera mezi nimi (m), s dráha vychýlení (m), F působící síla (N), A plocha (m^2), ϕ úhel vychýlení (rad) [19]

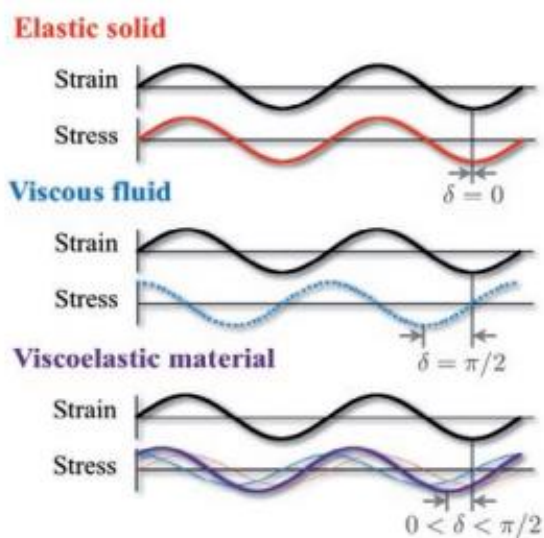
2.6.1 Oscilační měření

Oscilační měření je vhodné pro měření viskoelastických vlastností materiálu. Během tohoto měření se cyklicky (sinusově) deformuje vzorek smykem a měří se jeho odpověď na tuto deformaci v podobě smykového napětí (obr. 4), které je měřeno prostřednictvím točivého momentu. Ten je následně systémem přepočítán právě na smykové napětí. Výsledkem jsou sinusové závislosti, které mohou mít fázový posun [17; 19; 20; 21].



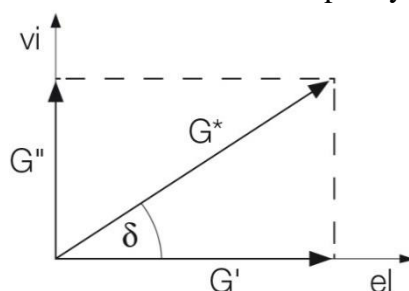
Obr. 4: Schématická ukázka průběhu oscilačního měření, kde je aplikována deformace a měřeno smykové napětí, převzato z [19]

Fázový posun je prodleva mezi aplikovanou smykovou deformací a odpovědí vzorku, smykovým napětím. Nabývá hodnot od 0 do 90 °. Ideálně viskózní materiály nabývají hodnoty fázového posunu 90 °, ideálně elastické 0 ° a viskoelastické materiály leží v intervalu mezi těmito krajními hodnotami (obr. 5) [19; 20].



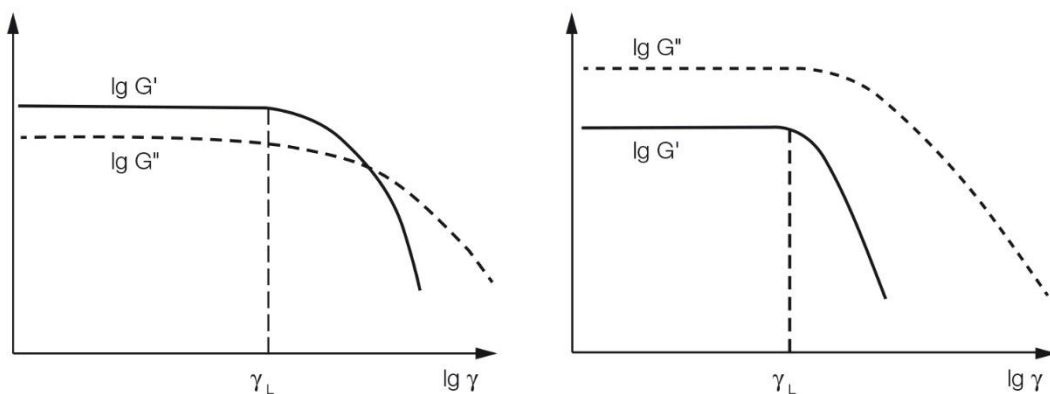
Obr. 5: Znázornění sinusových křivek s rozdělením materiálů dle jejich fázového posunu [20]

Komplexní smykový modul G^* popisuje kompletně viskoelastické chování materiálu. Udává odpor materiálu vůči deformaci. Je dán podílem amplitudy smykového napětí τ_A a amplitudy smykové deformace γ_A získaných ze sinusových křivek. Komplexní modul zahrnuje elastický modul G' a ztrátový modul G'' . Elastický modul reprezentuje elastickou složku, schopnost materiálu uchovávat deformační energii (pro návrat do původního stavu). Ztrátový modul představuje viskózní složku, je to měřítko disipace energie skrze teplo, kvůli vnitřnímu tření během toku. Pokud je $G' > G''$, materiál se chová jako viskoelastická pevná látka. Analogicky pokud je $G' < G''$ materiál má charakter viskoelastické kapaliny [19; 21].



Obr. 6: Vektorové znázornění spojitosti mezi komplexním modulem G^* , elastickým modulem G' , ztrátovým modulem G'' a úhlem fázového posunu δ [19]

Oblast lineární viskoelasticity (LVE) je rozsah smykové deformace, která může být aplikována na vzorek, aniž by se porušila jeho struktura. Mimo tuto oblast již dochází k destruktivním změnám. Stanovení LVE oblasti se provádí pomocí oscilačního měření amplitude-sweep, kdy se postupně deformuje vzorek v určitých intervalech zvyšujících se deformací za konstantní frekvence a teploty. Výsledek je prezentován jako elastický a ztrátový modul v závislosti na deformaci. Většinou se vynáší v logaritmickém měřítku [19].



Obr. 7: Ukázka amplitude-sweep křivek při stanovení hranice lineárně viskoelastické oblasti γ_L [19]

U obou grafů na obr. 7 dochází v kritickém bodě γ_L k počátku porušování vnitřní struktury materiálu. Je to limit LVE oblasti. Zajímavé je také porovnání chování obou vzorků. Vzorek z grafu vpravo má nižší elastický modul G' než ztrátový G'' , čili materiál vykazuje chování spíše viskoelastické kapaliny. Naopak vzorek vlevo má na začátku vyšší elastický modul, převažuje elastická složka, tudíž se chová spíše jako viskoelastická pevná látka. V místě

překřížení křivek dochází ke změně vlastností. Začne převažovat ztrátový modul (viskózní složka) a materiál se začne chovat jako viskoelastická kapalina.

2.6.2 Time-sweep

Time-sweep představuje vývoj viskoelastických vlastností v čase. Během tohoto měření je po celou dobu amplituda smykové deformace a (úhlová) frekvence udržována konstantní. Preferuje se spíše měření s kontrolovanou smykovou deformací než kontrolované smykové napětí. Za kontrolovaného smykového napětí, kdy je výsledkem smyková deformace, reometr aplikuje danou sílu přes motor v podobě točivého momentu a měří, jak moc se vzorek vychýlí (deformuje). Za kontrolované smykové deformace je měřeno naopak smykové napětí, které je potřebné k dosažení oné smykové deformace. Systém mezi sebou získané hodnoty přepočítává na požadované veličiny [19].

Před oscilačním time-sweep měřením se musí stanovit oblast LVE, ve které jsou hodnoty modulů nezávislé na deformaci. Z ní se volí hodnota smykové deformace, při které se vnitřní struktura pasty alkalicky aktivované strusky neporušuje. Výsledkem měření time-sweep je graf závislosti elastického a ztrátového modulu na čase, přičemž moduly jsou vyneseny v logaritmickém měřítku. [19; 22].

2.7 Reologie alkalicky aktivované strusky

V této kapitole bylo vzhledem k podobnosti s pastami alkalicky aktivované strusky čerpáno i ze zdrojů, které pojednávají o reologii cementových past.

Čerstvě připravená pasta alkalicky aktivované strusky je vysoce koncentrovaná suspenze. Obsahuje velké množství různě velkých částic, které se mohou shlukovat dohromady a působí mezi nimi široké spektrum sil na mikrostrukturální úrovni (Van der Waalsovy, elektrostatické síly atd.). Následně čerstvě připravená pasta podléhá hydrataci a vznikají nové pevnější interakce a vazby. V čase se mění reologické vlastnosti. Pro sledování vývoje reologických vlastností v závislosti na měnící se struktuře byly v případě této práce zvoleny oscilační měření. Konvenční tokové testy nejsou vhodné, protože během nich by docházelo ke nevratné změně v mikrostruktuře pasty. Reologické chování je velmi komplexní a je závislé na mnoha faktorech. Faktory ovlivňující reologii jsou vodní součinitel směsi, tvar a velikost částic strusky, typ, složení a dávka aktivátoru, složení strusky, probíhající hydratace a vznik hydratačních produktů, ale také historie vzorku, kam patří podmínky přípravy jako jsou otáčky míchadla (míra rozrušení suspenze), doba míchání atd. Dále mezi tyto faktory patří i podmínky měření a popřípadě použité přísady [22; 23; 24; 25].

Hodnoty viskozity většinou nejsou konstantní hodnoty látek a mění se v závislosti na mnoha faktorech. Viskozitní křivky vyjadřují závislost viskozity na smykové rychlosti (popř. smykovém napětí), kdy toto namáhání rozrušuje interakce, které původně působily mezi částicemi strusky v čerstvě namíchané směsi. Tokové křivky vyjadřují závislost smykového napětí na smykové rychlosti. Čerstvě namíchaná směs vysokopecní strusky aktivované vodním sklem patří dle viskozitních křivek mezi pseudoplastické látky, u kterých s rostoucím smykovým napětím klesá od nějaké hodnoty nelineárně jejich viskozita tím, jak dochází k rozrušování struktury. Dle tokových křivek patří mezi ty, které se řídí modelem Herschel-Bulkley, který je charakteristický tím, že směs začíná téci až při určitém smykovém napětím. Tento bod se označuje jako mez toku [19; 26].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tato kapitola obsahuje shrnutí použitých materiálů, postupů, testovacích metod a přístrojů, které byly použity pro experimentální část této práce. Veškerá měření byla prováděna v laboratořích při teplotě 25 °C.

3.1 Použité materiály

3.1.1 Mletá granulovaná vysokopecní struska

Prekurzorem byla granulovaná vysokopecní struska mletá společností Kotouč Štramberk. Jemnost mletí dle metody Blaine se pohybuje okolo 400 m²/kg. Její fázové složení stanovené metodou XRD je uvedeno v tab. 3 a chemické složení stanovené metodou XRF v tab. 4. Z přílohy č. 1 je patrné, že střední hodnota velikosti částic $x_{50} = 10,65 \mu\text{m}$ a také, že 99 % částic je menší než 66,63 μm .

Tab. 3: Fázové složení použité mleté granulované vysokopecní strusky v (%)

Skelná fáze	Akermanit	Kalcit	Hematit
80,5	13,3	4,8	1,4

Tab. 4: Chemické složení použité mleté granulované vysokopecní strusky v (hm.%)

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Mn ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SrO	LOI
38,85	39,39	9,04	0,33	8,72	1,51	0,81	0,31	0,38	0,32	0,06	0,24

3.1.2 Vodní sklo sodné

Jako aktivátor bylo použito vodní sklo o křemičitém modulu $M_s = 2,24$. Bylo vyrobeno společností Vodní sklo a.s. Jeho chemické složení je uvedeno v tab. 5.

Tab. 5: Složení sodného vodního skla v (%)

Na ₂ O	SiO ₂	H ₂ O
15,52	33,72	50,76

3.1.3 Hexylenglykol

Byl použit hexylenglykol neboli 2-methyl-2,4-pentadiol vyrobený společností Sigma-Aldrich, spol. s.r.o. o čistotě 99 %. Používá se jako přísada redukující smrštění a s ním spojeným vznikem trhlin.

3.1.4 Portlandský cement

Pro porovnání byly provedeny obdobné měření i na směsi běžně dostupného portlandského cementu a vody. Jednalo se o cement s označením CEM I 42,5 R. Tento cement vyrobila společnost Českomoravský Cement, a.s., jejíž závod je situovaný v obci Mokrý-Horákov.

3.1.5 Demineralizovaná voda

Pro experimenty byla použita demineralizovaná voda z vlastní produkce fakulty chemické.

3.2 Příprava směsí

Alkalickou aktivací strusky vodním sklem bylo připraveno několik směsí, které byly hlavní náplní této práce. Dávka aktivátoru byla volena tak, aby množství Na_2O z aktivátoru odpovídalo 4, 5, 6, 8 a 10 % hmotnosti strusky. Dále byla 4% směs připravena navíc s přísadou hexylenglykolem. Dávka přísady odpovídala 0,5; 1 a 2 % hmotnosti strusky. Dávka demineralizované vody byla volena vždy tak, aby vodní součinitel w , který vyjadřuje poměr hmotnosti vody ku hmotnosti strusky, měl hodnotu 0,35. Do této hodnoty bylo započítáno i množství vody, které je již obsažené ve vodním skle.

Navážky jednotlivých složek byly voleny tak, aby byla zajištěna její dobrá homogenizace a zároveň aby bylo dost materiálu pro zamýšlená měření, ale také aby se materiálem příliš neplýtvalo. Nejmenší množství past vycházelo ze 200 g strusky, což stačilo jak na reologické měření, tak i na souběžně prováděné stanovení dob tuhnutí.

U alkalické aktivace vodním sklem bylo vždy nejprve smícháno vodní sklo s demineralizovanou vodou (případně i hexylenglykolem) a následně byla do takto vzniklého aktivačního roztoku přisypána struska. Čas vsypání byl považován za čas 0 (počátek míchání). Okamžitě (do 10 s) po vsypání strusky bylo vše důkladně promícháno ručním mixérem. Jelikož má na průběh hydratace a vývoj viskoelastických vlastností vliv i historie vzorku (míchání, manipulace atd.) bylo třeba stanovit přesně daný postup míchání, který byl dodržován při každé přípravě směsi za účelem stejné historie vzorků. Míchání trvalo celkem 3,5 minuty od času 0 = vsypání strusky do kapalných složek. Po dobu 1,5 minuty byla směs míchána středními otáčkami mixéru, poté během 30 s byla struska, popřípadě ulpěná směs seškrabána ze stěn do středu kádinky a hned na to bylo dokončeno míchání po dobu 1,5 minuty na nejvyšší možné otáčky, aby byla struktura suspenze co nejrozsáhlejší. Tento postup byl upraven a inspirován postupem pro míchání cementové kaše z normy ČSN EN 196-3. Co nejdříve byl takto připravený vzorek dávkován do reometru nebo kalorimetru a následně byl naplněn prstenec na stanovení dob tuhnutí pomocí Vicatovy jehly.

Pro porovnání byl proveden experiment i s klasickým portlandským cementem CEM I 42,5 R s demineralizovanou vodou o vodním součiniteli 0,275, odpovídajícímu normální konzistenci stanovené dle normy ČSN EN 196-3. Cementové směsi byly připraveny obdobně, navážením cementu a vody zvlášť. Následovalo přisypání cementu do vody a míchání totožným způsobem jako u vodního skla.

Složení jednotlivých směsí aktivovaných vodním sklem je uvedeno v tab. 6. Cementová směs byla připravována z 200 g cementu a 55 g demineralizované vody.

Tab. 6: Množství jednotlivých složek v (g) pro přípravu směsí strusky aktivované vodním sklem

% Na_2O	4	4	4	4	5	6	8	10
% HEX	0	0,5	1	2	0	0	0	0
Struska	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00
Vodní sklo	51,55	51,55	51,55	51,55	64,00	77,32	103,09	129,00
Demi. voda	43,83	43,83	43,83	43,83	37,30	30,75	17,67	4,60
Hexylenglykol	0	1,00	2,00	4,00	0	0	0	0

3.3 Použité metody měření a zařízení

3.3.1 Hybridní Reometr Discovery HR-2

Pro sledování vývoje viskoelastických vlastností v čase byl použit hybridní reometr řady Discovery HR-2 od společnosti TA-Instruments. Měření bylo prováděno s geometrií dvou paralelních desek (PP = parallel plate), kdy stacionární spodní desku tvořila vyhřívaná Peltierovská deska a horní pohyblivou desku deska o průměru 20 mm. Mezera mezi nimi, tzv. gap, byl nastaven na 1 mm. Měřeno bylo v oblasti SAOS (= small amplitude oscillation strain) s malými deformacemi, aby nedošlo k poškození struktury materiálu. Měření probíhalo při konstantní teplotě 25 °C. Vzorek byl dávkován malou nerezovou oboustrannou špachtlí doprostřed spodní desky. Následovalo dosažení mezery mezi deskami 1,1 mm, tzv. trim-gap, kdy je možno špachtlí odstranit přebývajícím směs.

Nejprve bylo vždy provedeno měření v režimu amplitude-sweep při konstantní frekvenci 1 rad/s pro nalezení lineární viskoelastické oblasti dané směsi. To bylo prováděno v zadaném rozmezí smykové deformace a před samotné měření byl zařazen tzv. soak-time, což je čas (300 s), během kterého docházelo k ustálení vzorku a vytemperování na 25 °C.

Při vhodně zvolené hodnotě smykové deformace se provedlo oscilační měření time-sweep na nově nadávkovaném vzorku, většinou po dobu 24 hodin, odkud se poté zvolila a vynesla pouze potřebná časová oblast. Nastavena byla vždy konstantní smyková deformace 0,05 % (z LVE oblasti) a konstantní úhlová frekvence 1 rad/s. Dále byla nastavena kontrola hodnoty normálové síly na $(0,0 \pm 0,1)$ N. Pro minimalizaci vypařování rozpouštědla a dosažení autogenních podmínek byl používán solvent-trap. Pro tyto účely ho na míru vyrobila firma Bracek-stroje a zařízení za zlomek ceny, než za jakou je běžně na trhu dostupný. I v tomto případě se před samotné měření zařazoval soak-time

3.3.2 Izotermická kalorimetrie

Pro měření průběhu hydratace směsí na bázi alkalicky aktivované strusky a také cementu byl použit izotermický kalorimetr TAM Air od společnosti TA-Instruments. Umožňuje měřit tepelný tok s citlivostí na μW . Společnost nabízí 8kanálový kalorimetr a každý kanál je dvojitý. Jeden kanál připadne vzorku a druhý kanál pro umístění referenčního vzorku, kterým byla v tomto případě voda. Reference je teplotně ovlivňována okolím stejně jako vzorek, tudíž je možno velmi přesně měřit vývoj tepla v ampuli se vzorkem během hydratace bez rušivých vlivů okolí. Všechny kanály teplotně reguluje vzduchový termostat, který poskytuje teplotní rozmezí 5–90 °C se stabilitou $\pm 0,02$ °C.

Po namíchání směsi se do plastové (HDPE) ampule nadávkoval opatrně vzorek o takovém množství, aby množství strusky obsažené ve vzorku odpovídalo 4 g. Takto připravená ampule byla vložena do příslušné komory kalorimetru a současně byla vložena i referenční ampule s vodou. Měření probíhalo při laboratorní teplotě 25 °C. Jakmile vlivem hydratace začne vzorek uvolňovat teplo, dojde k vytvoření teplotního gradientu, který snímá teplotní senzor v podobě napětí. Signál je zaznamenáván v čase.

3.3.3 Stanovení dob tuhnutí

Dle normy ČSN EN 196-3 slouží pro stanovení dob tuhnutí, tj. počátku a konce tuhnutí cementové pasty Vicatův přístroj. Stanovení lze použít i pro alkalicky aktivované systémy. Ruční Vicatův přístroj sestává z kovové konstrukce, jehly o průměru 1,13 mm pro stanovení

počátku tuhnutí, jehly s kruhovým nástavcem, kde hrot jehly vyčnívá 0,5 mm pod kruhový nástavec, zkušebního prstence a skleněné podložky.

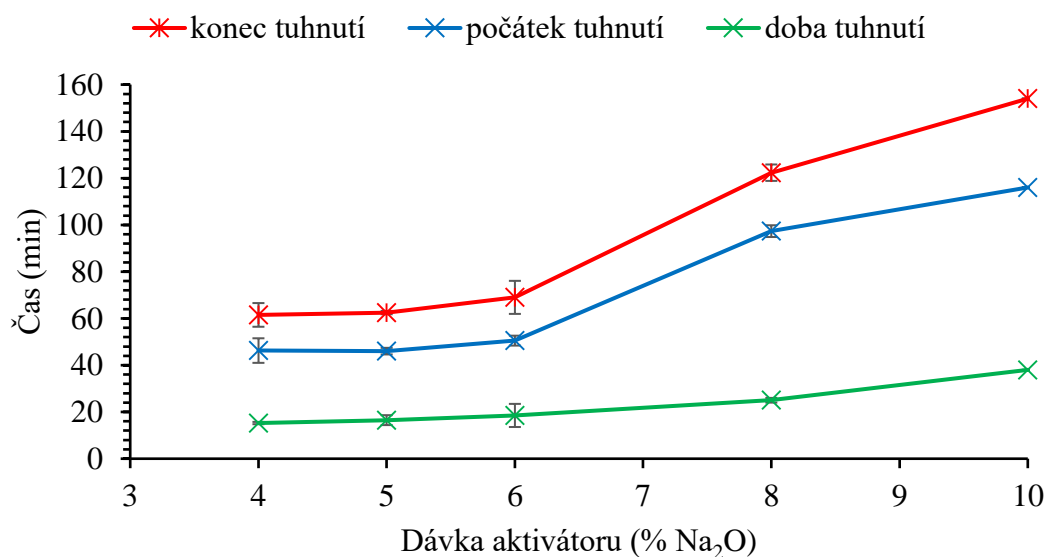
Postup byl shodný s normou pouze s drobnou modifikací. Prstenec byl ihned po namíchání naplněn vzorkem téměř po okraj a povrch byl zakápnut slunečnicovým olejem, aby nedocházelo postupem času k vysoušení povrchu a byly napodobeny podmínky, za kterých se měří v reometru a kalorimetru. Nejprve byl stanoven počátek tuhnutí, což je doba od počátku míchání (čas 0) po okamžik, kdy jehla pronikne do vzorku na vzdálenost (6 ± 3) mm ode dna. Následně byl stanoven konec tuhnutí, což je doba od počátku tuhnutí (čas 0) do doby, kdy jehla pronikla do zatvrdlé směsi pouze do hloubky 0,5 mm a kruhový nástavec nezanechává otisk na povrchu. Z důvodu zmiňované přítomnosti oleje byl konec tuhnutí stanoven na stejném povrchu vzorku jako počátek tuhnutí. Vpichy se prováděly ve vzdálenosti 5 mm od sebe, 8 mm od okraje prstence a 10 mm od posledního vpichu. Před každým vpichem se vždy daná jehla nastavila tak, aby se její hrot dotýkal povrchu směsi. Jehla se nechala vnikat do směsi maximálně po dobu 30 s. Doba tuhnutí byla stanovena jako rozdíl konce a počátku tuhnutí. Měření dob tuhnutí bylo prováděno při 25 °C.

3.4 Výsledky a diskuze

3.4.1 Doba tuhnutí směsí

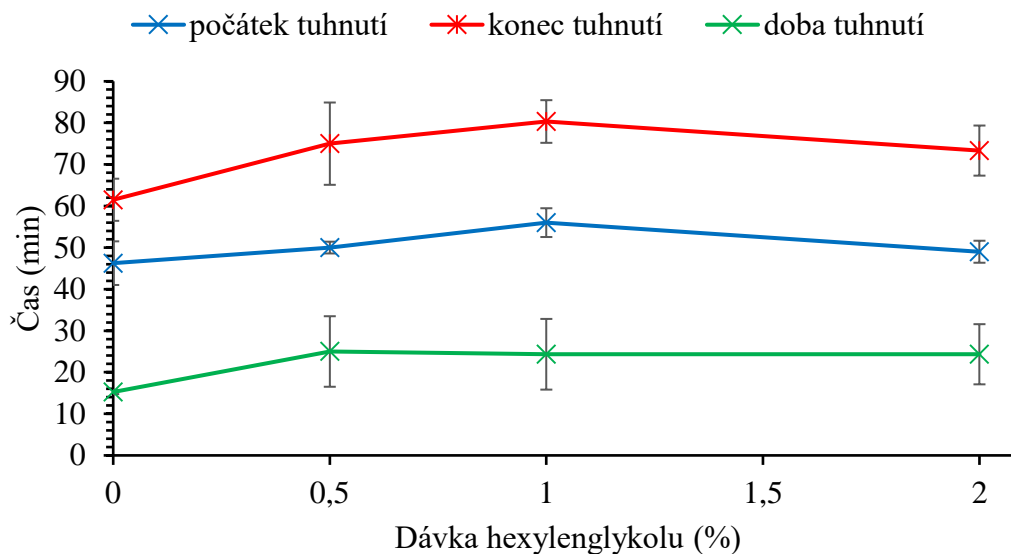
Současně se sledováním vývoje viskoelastických vlastností byl stanoven počátek, konec a doba tuhnutí připravených směsí pomocí Vicatova přístroje. Stanovení bylo několikrát zopakováno. Následně byly hodnoty zprůměrovány. Z těchto hodnot byly vytvořeny následující grafy s chybovými úsečkami vytvořenými ze směrodatné odchylky.

Na obr. 8 je vyobrazeno srovnání tuhnutí směsí aktivovaných vodním sklem, tzn. 4, 5, 6, 8 a 10 % Na_2O . Je zřejmé, že se zvyšující se dávkou aktivátoru dochází k oddalování počátku tuhnutí. Zatímco se při dávkách 4, 5 a 6 % Na_2O oddaluje počátek tuhnutí nepatrně, pouze řádově o jednotky minut, u dávky 8 a 10 % Na_2O již dochází ke značnějšímu oddálení o desítky minut. Shodně působí zvyšující se dávka aktivátoru na konec tuhnutí. Doba tuhnutí se u prvních tří dávek aktivátoru liší pouze nepatrně, řádově o minuty. Její hodnoty se pohybují mezi 15 a 18 minutami. Při následném zvýšení dávky vodního skla na 8 % Na_2O dochází k prodloužení doby tuhnutí na hodnotu 25 minut. K největšímu prodloužení doby tuhnutí dochází u směsi s dávkou aktivátoru 10 % Na_2O , a to až na 38 minut, tedy o 20 minut ve srovnání s 8 % Na_2O . Počátek tuhnutí nám může říct mnoho i z praktického hlediska, ohledně časových možností pro dopravu, zpracování atd. Tuto dobu je možno řídit regulováním dávky aktivátoru.



Obr. 8: Vliv dávky aktivátoru (% Na_2O) na tuhnutí směsí aktivovaných vodním sklem

Z obr. 9 vyplývá, že se počátek i konec tuhnutí 4% směsi s přísadou oproti stejné směsi bez přísady nepatrně oddaluje, nebo s přihlédnutím k chybovým úsečkám objevuje prakticky ve stejnou dobu. Vyšší nejistota měření u konce tuhnutí je dána horší opakovatelností tohoto měření, zejména s ohledem na nerovnosti na povrchu vzorku.



Obr. 9: Vliv dávky hexylenglykolu na tuhnutí směsi aktivované dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na_2O

Počátek tuhnutí cementu o vodním součiniteli 0,275 byl stanoven na přibližně 136 minut a konec tuhnutí 164 minut. U alkalicky aktivované strusky byl pozorován mnohem rychlejší průběh tuhnutí. Dle technického listu by měla být normální konzistence cementové pasty při vodním součiniteli 0,274, ta se prakticky shoduje s experimentálně stanovenou hodnotou (0,275). Počátek a konec tuhnutí se liší výrazněji. Mohlo to být také způsobeno tím, že dle normy se celý vzorek měří pod vodou, nikoliv zakápnutý olejem.

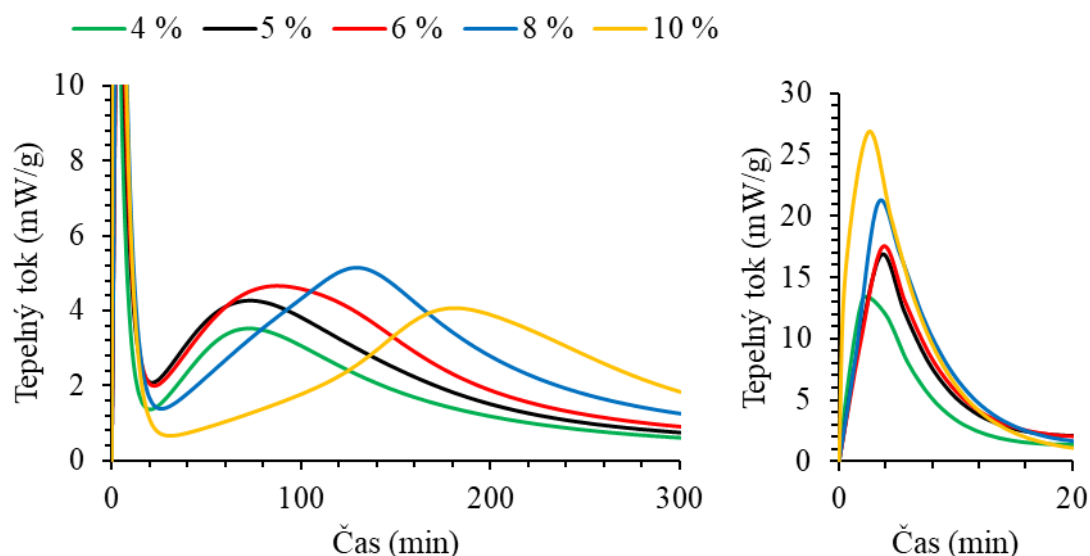
Chyby do stanovení dob tuhnutí směsí mohly být zaneseny také určitým kolísáním teploty v laboratoři, která má vliv na průběh hydratace jak cementu, tak i alkalicky aktivované strusky, jejíž ovlivnění teplotou potvrzuje studie [27].

3.4.2 Izotermická kalorimetrie

V této kapitole jsou pro názornost vyneseny kalorimetrické křivky celé hydratace směsí alkalicky aktivované strusky, včetně dob, kdy již nebyly viskoelastické parametry měřeny.

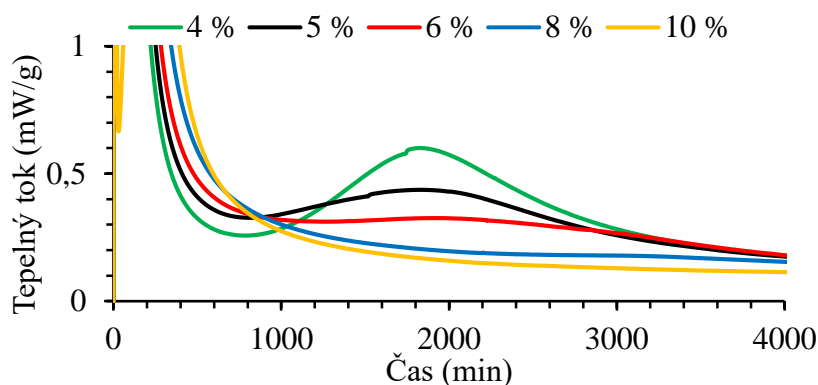
Na obr. 10 je znázorněn vývoj tepelného toku během hydratace pro směsi s různou dávkou aktivátoru a pro přehlednost i detailní pohled na první pík. Prvnímu píku, tzv. iniciačnímu se přiřazuje smáčení a rozpouštění skelné fáze částic strusky, kdy se přerušují vazby M-O, kde M může značit Si, Ca, Mg (dle složení vstupní strusky), jak bylo popsáno v kap. 2.4. V tomto momentě dochází k nejintenzivnějšímu vývoji tepelného toku. Je zřejmé, že se zvyšující se dávkou aktivátoru roste intenzita iniciačního píku. Z toho se dá usuzovat, že čím větší dávka aktivátoru, tím intenzivněji se skelná fáze rozpouští. Následuje pokles tepelného toku, po kterém se objevuje druhý pík, tzv. dodatečný, kterému se přiřazuje vznik hydratačních produktů, zejména primárního C-A-S-H gelu reakcí vápenatých iontů s křemičitanovými, jak bylo popsáno v teoretické části. Ten se objevuje u všech dávek téměř ve stejný čas. Jeho maximum se ovšem s rostoucí dávkou posouvá k delším časům a také se tyto píky postupně rozšiřují. Pro směsi 4, 5 a 6 % Na_2O se časově maximum dodatečného píku posouvá pouze nepatrně, avšak pík pro 5 % má o něco výše položené maximum než 4% směs. Dále dochází k posunu maxima tohoto píku k delším časům a k nepatrnému zvýšení jeho intenzity u dávky

6 % Na_2O oproti dvěma předchozím. Nejvyššího tepelného toku dosahuje pík směsi s 8 % Na_2O . Maximum píku 10% směsi je srovnatelné s maximem 5%, ale oproti ostatním dávkám aktivátoru je pík nejširší, z čehož lze usuzovat, že se zde tvoří nejvíce C-A-S-H fáze.



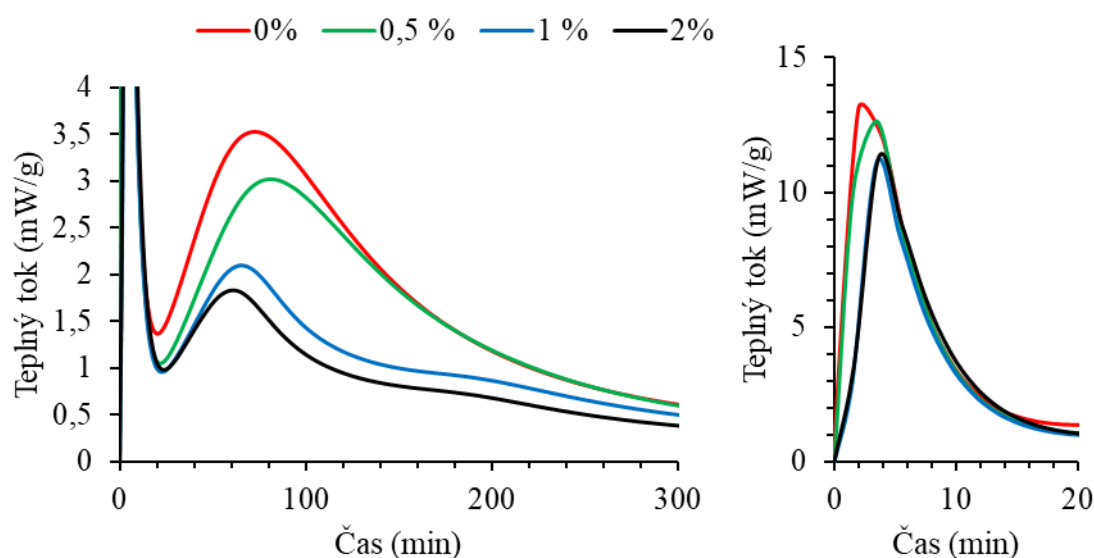
Obr. 10: Vlevo – počáteční fáze průběhu kalorimetrické křivky během hydratace alkalicky aktivované strusky s různou dávkou aktivátoru (% Na_2O), vpravo – detailní pohled na iniciační pík v prvních 20 minutách

Na obr. 11 je znázorněna oblast urychlovací periody kalorimetrické křivky, kde se objevuje třetí pík. Ten u směsí se 4, 5 a 6 % Na_2O vykazuje s rostoucí dávkou menší intenzitu tepelného toku. U 8 a 10% směsi se zdá, že tento pík zcela vymizel. U směsí, kde se vyskytuje se tomuto píku přiřazuje zrychlení reakce a následná tvorba dalších hydratačních produktů včetně sekundárního C-A-S-H gelu. U vyšších dávek dochází k tomu, že probíhající reakce jsou již od dodatečného píku řízeny pouze difúzí přes vrstvu dříve vytvořených hydratačních produktů a vývoj tepelného toku není tak intenzivní. To je způsobeno tím, že rychlé a podstatné reakce proběhly už během dodatečného píku hydratace. To může být také spojeno s rozšiřováním dodatečných píků u vyšších dávek aktivátoru, kdy částice mezi sebou více a dostatečně proreagovaly.



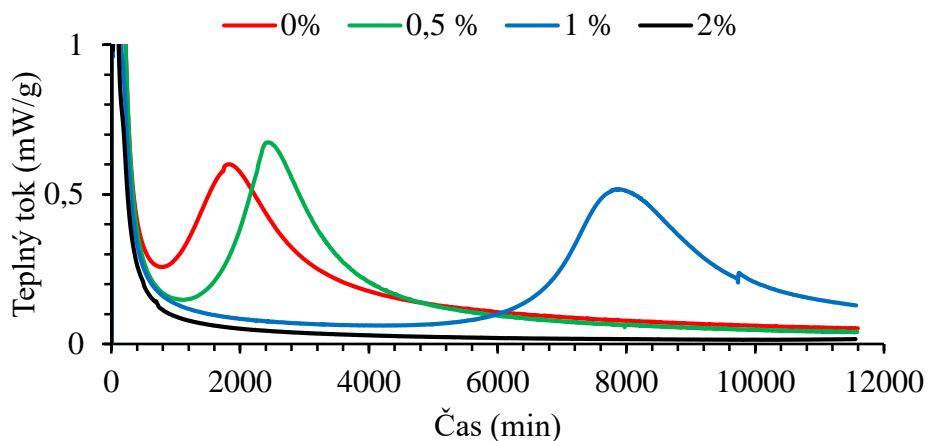
Obr. 11: Pozdní fáze kalorimetrické křivky v průběhu hydratace alkalicky aktivované strusky s různou dávkou aktivátoru (% Na_2O)

Vliv přísady hexylenglykolu na vývoj tepelného toku během hydratace v počáteční fázi je znázorněn na obr. 12 a pro názornost je uveden i detailní pohled na prvních 20 minut, kde se objevuje iniciační pík. Tam dochází především k rozpouštění skelné fáze strusky. Zdá se, že čím více přísady, tím více klesá jeho maximum, ale to může být i náhoda, jelikož opakovatelnost tohoto píku je obecně velmi špatná. Nejvyšší intenzitu tohoto píku má směs bez přísady. Menší intenzitu má směs s 0,5 % přísady, a ještě menší směs s 1 a 2 % přísady, přičemž tyto dvě mají intenzitu iniciačního píku téměř shodnou. Z toho plyne, že by přísada mohla mírně potlačovat rozpouštění skelné fáze. Zabraňování rozpouštění by mohla způsobovat například adsorpce molekul přísady na částice strusky, která patří také mezi exotermické procesy, avšak uvolněné teplo nebude tak výrazné jako při rozpouštění strusky. Jak ukazuje obr. 12 v přítomnosti většího množství přísady dochází ke snižování intenzity dodatečného píku. Současně se pík rozděluje na dva. To je pozorovatelné u 1 a 2 % přísady v okolí 140 minut. Přísada v množství 0,5 % se naopak průběhem stále podobá referenci. Výše popsané bylo pozorováno i v práci [28], která uvádí, že může docházet k tvorbě primárního C-A-S-H gelu ve dvou krocích nebo může probíhat nějaký další proces. Dále také zmiňují možnost adsorpce přísady na částice strusky či interakce mezi přísadou a rozpuštěnými látkami. Výsledkem je tedy potlačení hydratace.



Obr. 12: Vpravo – počáteční fáze průběhu kalorimetrické křivky během hydratace směsi alkalicky aktivované strusky se 4 % Na_2O s různou dávkou hexylenglykolu (%), vlevo – detailní pohled na iniciační pík v prvních 20 minutách

Na obr. 13 je znázorněna pozdní fáze hydratace, kde se objevuje třetí pík v urychlovací periodě. Přídavek hexylenglykolu ovlivňuje tento pík tak, že dochází k oddálení tohoto píku s rostoucí dávkou přísady. Při dávce 0,5 hexylenglykolu se oddaluje nejméně. Razantní posun se projeví u dávky 1 % přísady. U směsi se 2 % přísady nebyl třetí pík naměřen z důvodu odstávky elektřiny, pravděpodobně by došlo ještě k výraznějšímu posunu k delším časům.

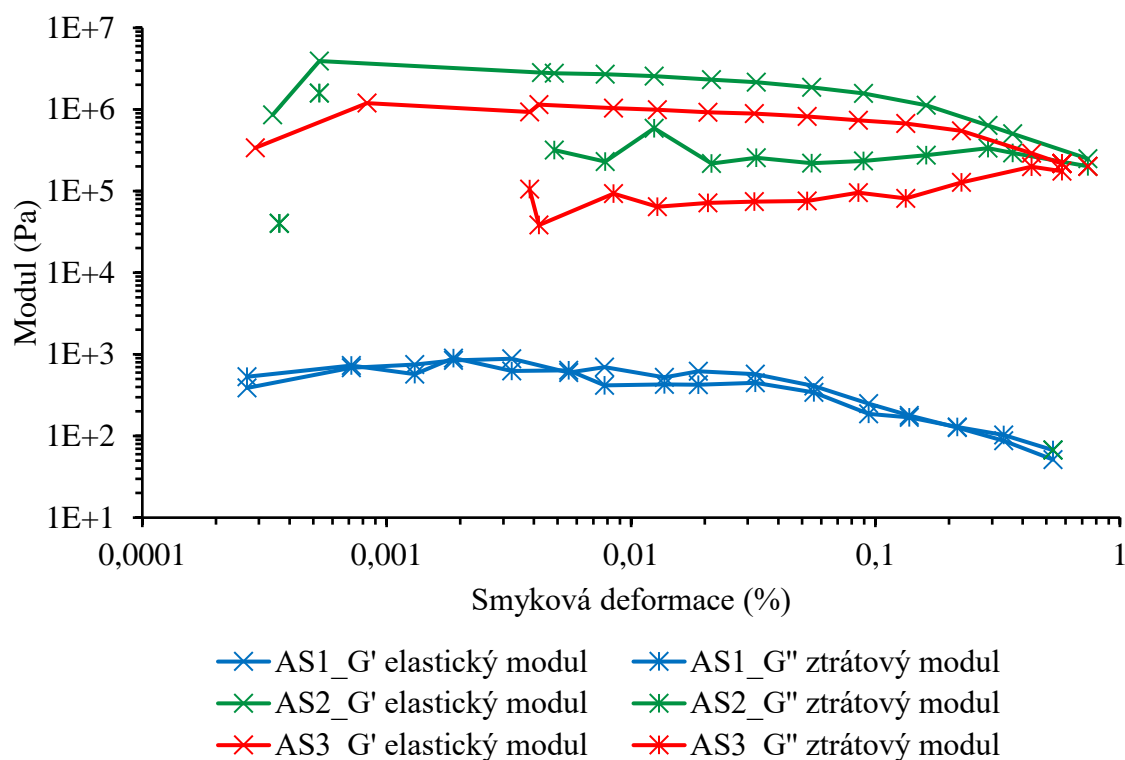


Obr. 13: Pozdní fáze kalorimetrické křivky v průběhu hydratace směsi alkalicky aktivované strusky se 4 % Na_2O s různou dávkou hexylenglykolu (%)

3.4.3 Izotermická kalorimetrie a vývoj viskoelastických parametrů

Tato kapitola je věnována diskuzi a porovnání kalorimetrických křivek, počátku a konce tuhnutí s vývojem viskoelastických parametrů během hydratace alkalicky aktivované vysokopecní strusky. Sledování vývoje viskoelastických parametrů v čase bylo proměřeno několikrát, pro potvrzení opakovatelnosti měření a případné vyřešení problémů. V této kapitole jsou kvůli přehlednosti grafů výsledky prezentovány pouze jedním reprezentativním měřením. Ukázka opakovatelnosti pro směs s dávkou aktivátoru 6 % je uvedena v příloze č. 2.

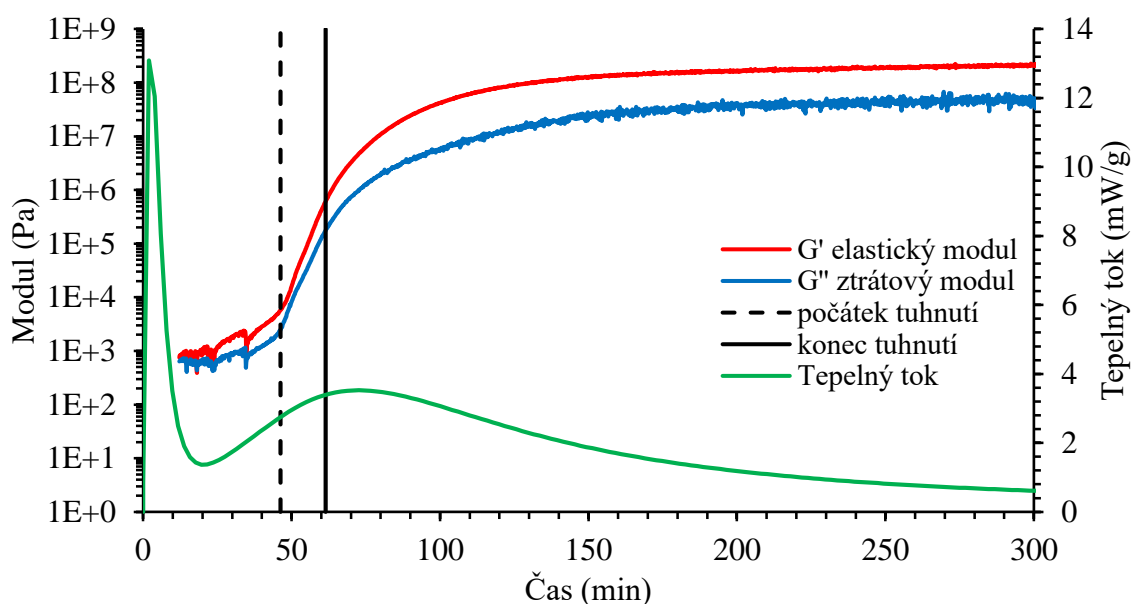
Obr. 14 je ukázka amplitude-sweep měření pro výběr smykové deformace z LVE oblasti pro směs se 4 % Na_2O . Grafické znázornění měření LVE oblastí pro každou směs je uvedeno v příloze č. 3. Tato ukázka zahrnuje celkem 3 tyto procedury, kdy první (v grafu AS1) byla měřena ihned po namíchání a nadávkování vzorku do reometru a další dvě byly měřeny s rozestupem 12 hodin. Z prvního měření byla vybrána hodnota smykové deformace 0,05 %, která byla vybrána i pro ostatní směsi z jejich jednotlivých měření. Z posledních dvou měření je vidět, že hodnoty modulů třetího amplitude-sweep měření jsou menší nežli předchozí. To je způsobeno pravděpodobně tím, že po tak dlouhé době již dochází v měřeném rozmezí deformací k porušování struktury vzorku. Pro účely této práce však plně stačilo měřit v kratších časových úsecích.



Obr. 14: Závislost modulů na smykové deformaci pro stanovení LVE oblasti směsi alkalicky aktivované strusky se 4 % Na_2O

Na obr. 15 je znázorněno porovnání vývoje viskoelastických parametrů s tepelným tokem a dobami tuhnutí během hydratace pro dávku aktivátoru 4 % Na_2O . Bylo pozorováno, že u čerstvě namíchané směsi převažuje elastický modul G' nad ztrátovým G'' . To indikuje existenci určitých interakcí mezi složkami směsi. Z toho vyplývá, že směs vykazuje na počátku chování spíše viskoelastické pevné látky. Tento stav je dodržen po celou dobu vývoje těchto parametrů a s časem tento rozdíl spíše narůstá.

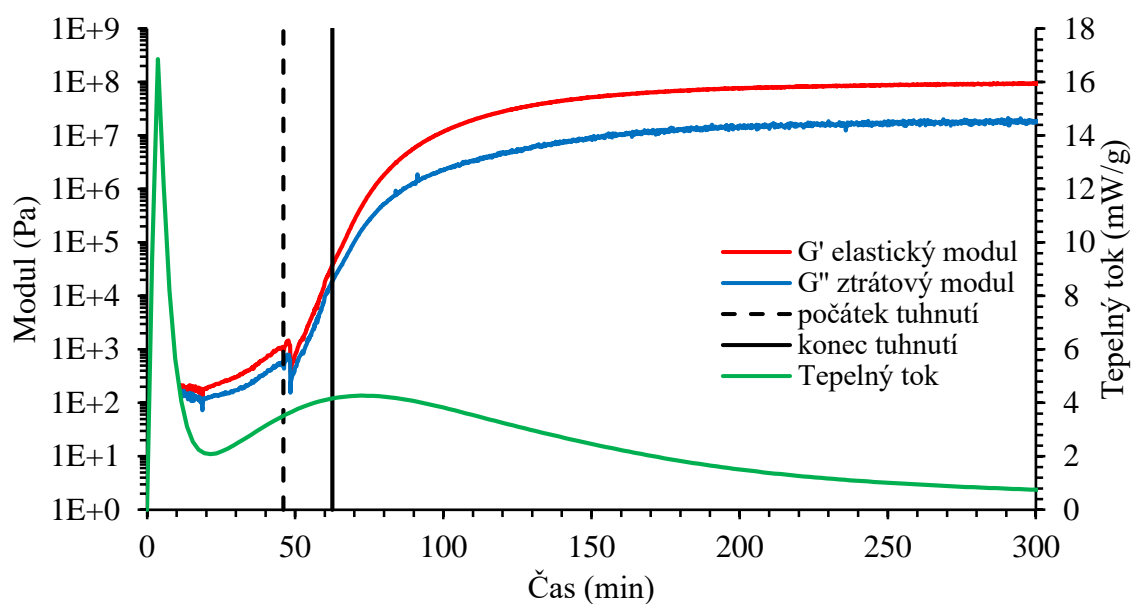
První kalorimetrický pík, který spadá do iniciační periody je spojen s rozpouštěním skelné fáze, jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole. V čase vývoje tohoto píku nebyly měřeny viskoelastické parametry, protože se pík objevuje téměř ihned po smíchání a vzorek byl do reometru dávkován až po několika minutách. V místě rapidního růstu modulů se objevuje náhlý nárůst hydratačního píku, který spadá do iniciační periody a je spojen s probíhajícími polykondenzačními reakcemi a intenzivním vznikem hydratačních produktů, zejména primárního C-A-S-H gelu, to bylo také již popisováno v předchozí kapitole a v kap. 2.4. Je tedy zřejmé, že dochází ke strukturním změnám, vznikají pevné vazby mezi částicemi a pasta mění svou konzistenci na pevnou, což ostatně dokládá také stanovení počátku a konce tuhnutí. Za maximem hydratačního píku se nárůst hodnot modulů zpomaluje, což souvisí se zpomalením reakcí, jak je patrné z poklesu tepelného toku. Reakce jsou pravděpodobně dále řízeny difúzí skrze vytvořenou vrstvu primárních produktů. Následně nedochází k výraznějšímu vývoji hydratačního tepla, do doby, než by dle teorie i dle výsledků z předchozí kapitoly kalorimetrická křivka nezačala opět růst a objevil by se třetí pík z urychlovací periody hydratace.



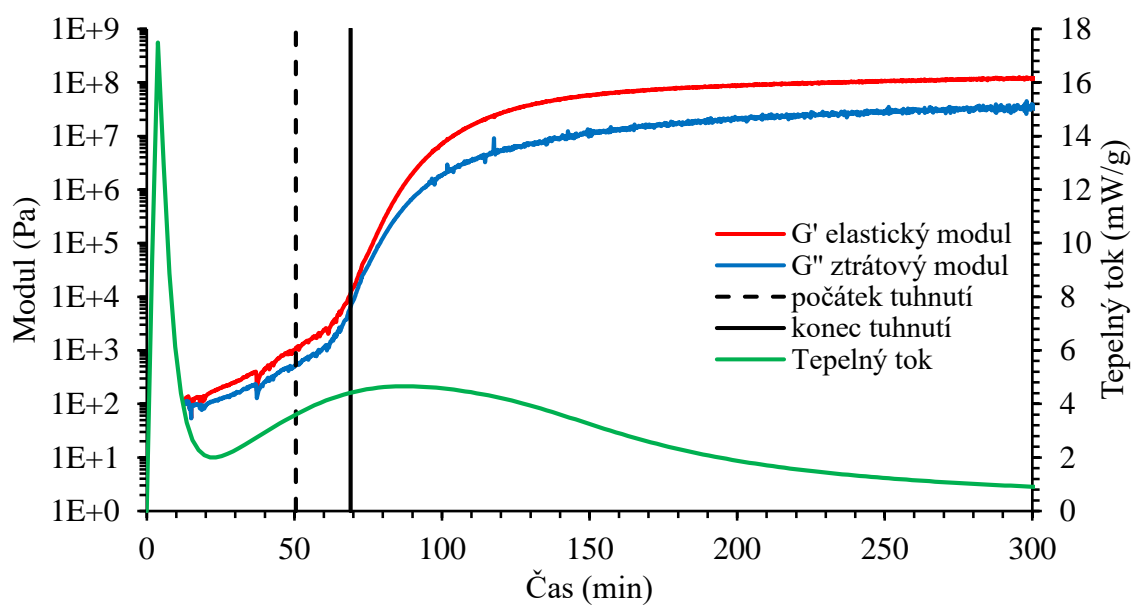
Obr. 15: Srovnání kalorimetrické křivky, počátku a konce tuhnutí s vývojem viskoelastických parametrů směsi s dávkou aktivátoru 4 % Na_2O

Je zřejmé, že reakce a s nimi spojené narůstání modulů a vývoje tepla se děje před i po konci tuhnutí, stanovených Vicatovou jehlou. To je dáno tím, že instrumentální metody jsou schopny citlivě a v čase měřit průběh viskoelastických parametrů, popřípadě tepelného toku. Zatímco určení časů tuhnutí pomocí Vicatova přístroje souvisí s určitými mechanickými pevnostmi stanovenými normami. To, že se pevnosti (resp. viskoelastické parametry či tepelný tok) neustále vyvíjí před i po těchto časech uvádí i publikace [17].

Obdobné srovnání kalorimetrické křivky a časů tuhnutí s vývojem elastického a ztrátového modulu během hydratace pro dávku aktivátoru 5 % Na_2O je znázorněno na obr. 16. a stejně tak pro dávku 6 % Na_2O na obr. 17. Z obou obrázků je zřejmé, že obě dávky aktivátoru mají obdobné charakteristiky, které byly popsány výše u dávky aktivátoru se 4 % Na_2O . U obou směsí na počátku převládá elastický modul G' , vykazují chování spíše viskoelastické pevné látky. Elastický modul logicky dále převládá i v průběhu hydratace. Můžeme u obou opět rozeznat místo náhlého nárůstu hodnot modulů, přičemž ve srovnání s kalorimetrickou křivkou, je jasné, že se jedná o počátek strukturních změn a vzniku primárních hydratačních produktů. Místo, kde se růst hodnot modulů zpomaluje je způsobeno dokončováním strukturních změn, reakce jsou následně řízeny difúzí přes vrstvu produktů. Směs se hydratací změnila na rigidní pevnou látku.

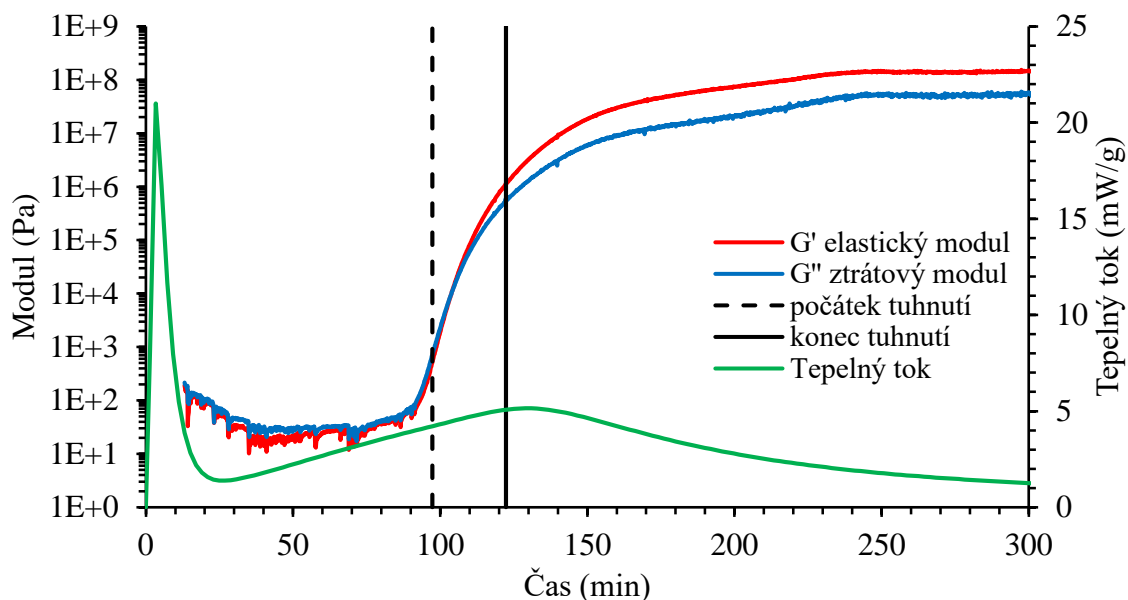


Obr. 16: Srovnání kalorimetrické křivky, počátku a konce tuhnutí s vývojem viskoelastických parametrů směsi s dávkou aktivátoru 5 % Na_2O

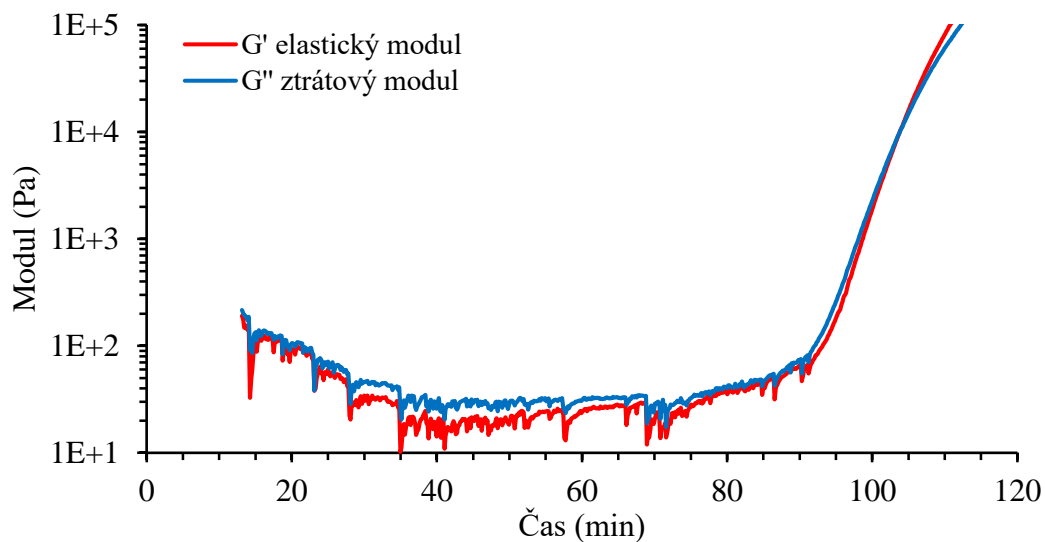


Obr. 17: Srovnání kalorimetrické křivky, počátku a konce tuhnutí s vývojem viskoelastických parametrů směsi s dávkou aktivátoru 6 % Na_2O

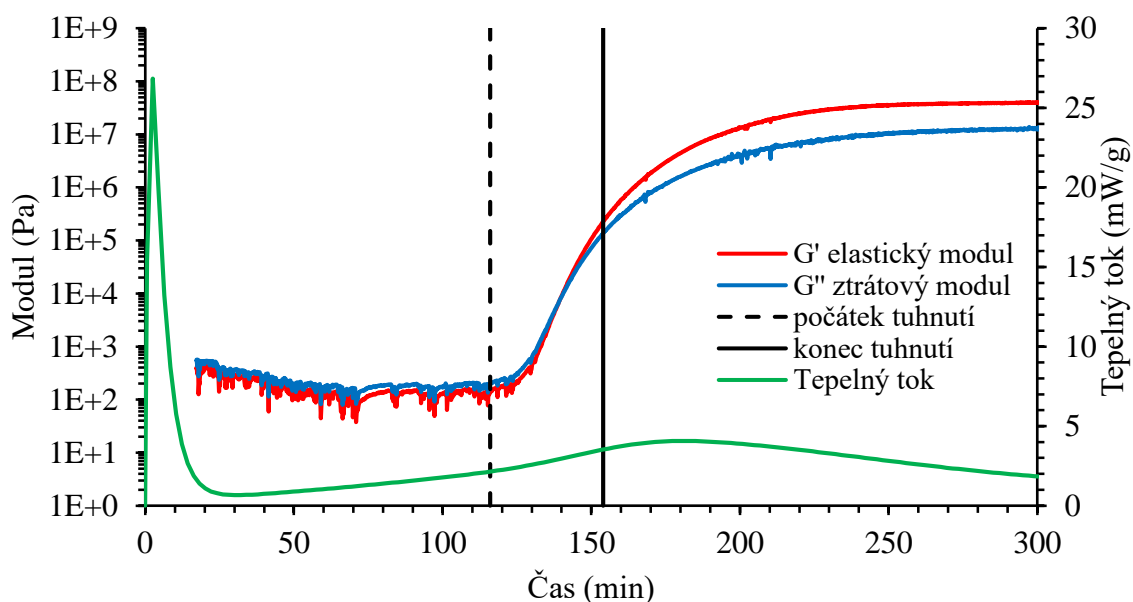
Na obr. 18 je vykreslen vývoj obou modulů v porovnání s kalorimetrickou křivkou a časy tuhnutí pro směs s dávkou aktivátoru 8 % Na_2O . Následuje obr. 19, který pro přehlednost zobrazuje pohled na detail počáteční fáze jejich vývoje. Obdobně na obr. 20 je možné vidět porovnání pro dávku aktivátoru 10 % Na_2O , zatímco na obr. 21 je opět pouze detailnější pohled na počáteční fázi vývoje daných parametrů.



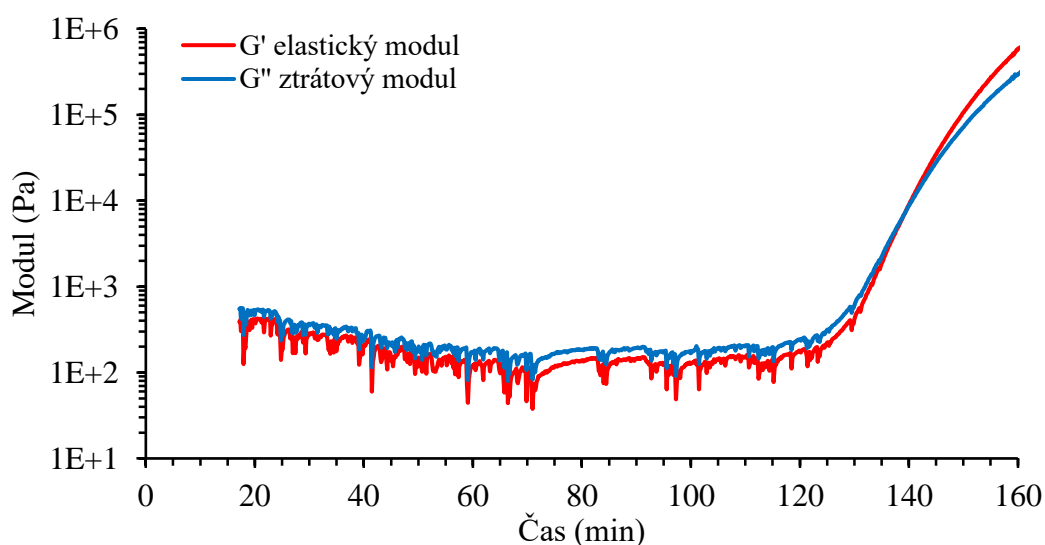
Obr. 18: Srovnání kalorimetrické křivky, počátku a konce tuhnutí s vývojem viskoelastických parametrů směsi s dávkou aktivátoru 8 % Na_2O



Obr. 19: Detail počáteční fáze vývoje viskoelastických parametrů směsi s dávkou aktivátoru 8 % Na_2O



Obr. 20: Srovnání kalorimetrické křivky, počátku a konce tuhnutí s vývojem viskoelastických parametrů směsi s dávkou aktivátoru 10 % Na_2O



Obr. 21: Detail počáteční fáze vývoje viskoelastických parametrů směsi s dávkou aktivátoru 10 % Na_2O

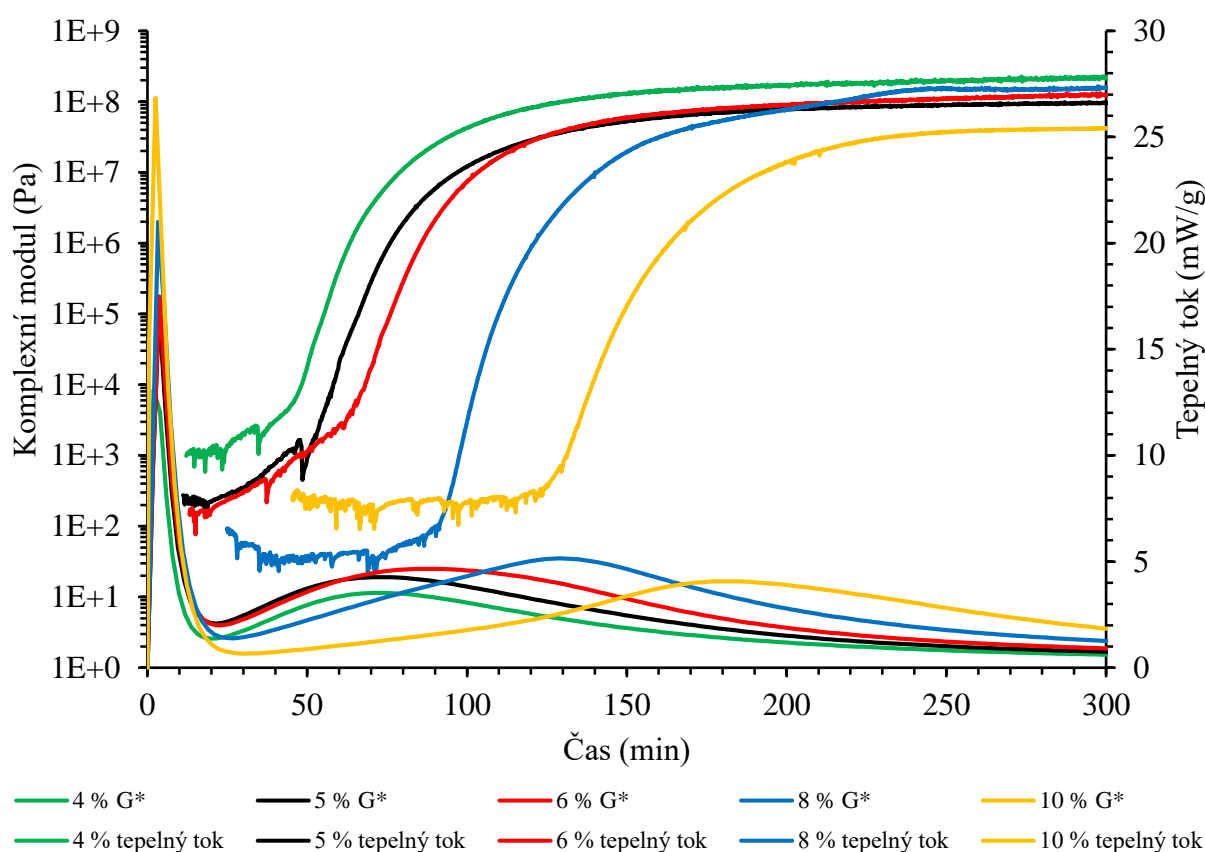
Z detailů na obr. 19 a 21 vyplývá, že u dávek aktivátoru 8 a 10 % Na_2O na počátku hydratace převažovala viskózní složka, resp. ztrátový modul nad elastickým. Směs vykazovala vlastnosti spíše viskoelastické kapaliny. To bylo pozorováno i během dávkování vzorku, kdy se tyto směsi jevily o něco tekutější. Je také vidět, že na počátku je větší rozhoz dat, který mohl být způsoben neopatrným zavíráním a otevíráním dveří a pohybem v okolí reometru.

Jak bylo popisováno výše na počátku u směsí s dávkou 4, 5 a 6 % Na_2O se zvyšující se dávkou dochází k přiblížení elastického modulu ke ztrátovému. U dávky 8 a 10 % již nastává to, že na počátku převažuje viskózní složka. Na základě prezentovaných dat je zřejmé, že se zvyšující se dávkou aktivátoru na počátku hydratace začíná růst hodnota viskózní složky a klesat hodnota elastické. To je pravděpodobně zapříčiněno tím, že křemičitanové anionty z vodního skla se při těchto dávkách aktivátoru adsorbují na kladně obalený povrch částic ionty

Ca^{2+} a Mg^{2+} , které byly do roztoku uvolněny rozpouštěním strusky. Protože jsou křemičitanové ionty záporně nabitě získá povrch částice záporný náboj. Záporně nabitě částice se navzájem odpuzují, proto vyšší dávky vykazují chování spíše viskoelastické kapaliny. U vyšší dávky vodního skla, resp. křemičitých aniontů bylo tedy pozorováno, že působí plastifikačními a deflokulačními účinky na začátku hydratace. Podobné chování bylo popsáno v publikaci [18].

Průběh u dávek 8 a 10 % Na_2O je velmi podobný jako u ostatních směsí. Nicméně při objevení a nárůstu dodatečného píku dochází spolu s prudkým stoupáním hodnot modulů během strukturních změn k jejich překřížení. Vzorek od tohoto bodu vykazuje chování spíše viskoelastické pevné látky a elastický modul začíná více převažovat, jak se struktura vyvíjí a mění v pevnou. Tento bod se objevuje u 8 % Na_2O přibližně v čase 103 minut a u 10 % Na_2O později v čase 138 minut.

Srovnání vývoje komplexního modulu G^* s vývojem kalorimetrické křivky všech směsí s dávkou aktivátoru 4, 5, 6, 8 a 10 % Na_2O je uvedeno na obr. 22. Komplexní modul vyjadřuje celkové viskoelastické chování materiálu, udává odpor vzorku vůči deformaci.



Obr. 22: Srovnání komplexního modulu G^* s kalorimetrickými křivkami směsí s dávkou aktivátoru 4, 5, 6, 8 a 10 % Na_2O

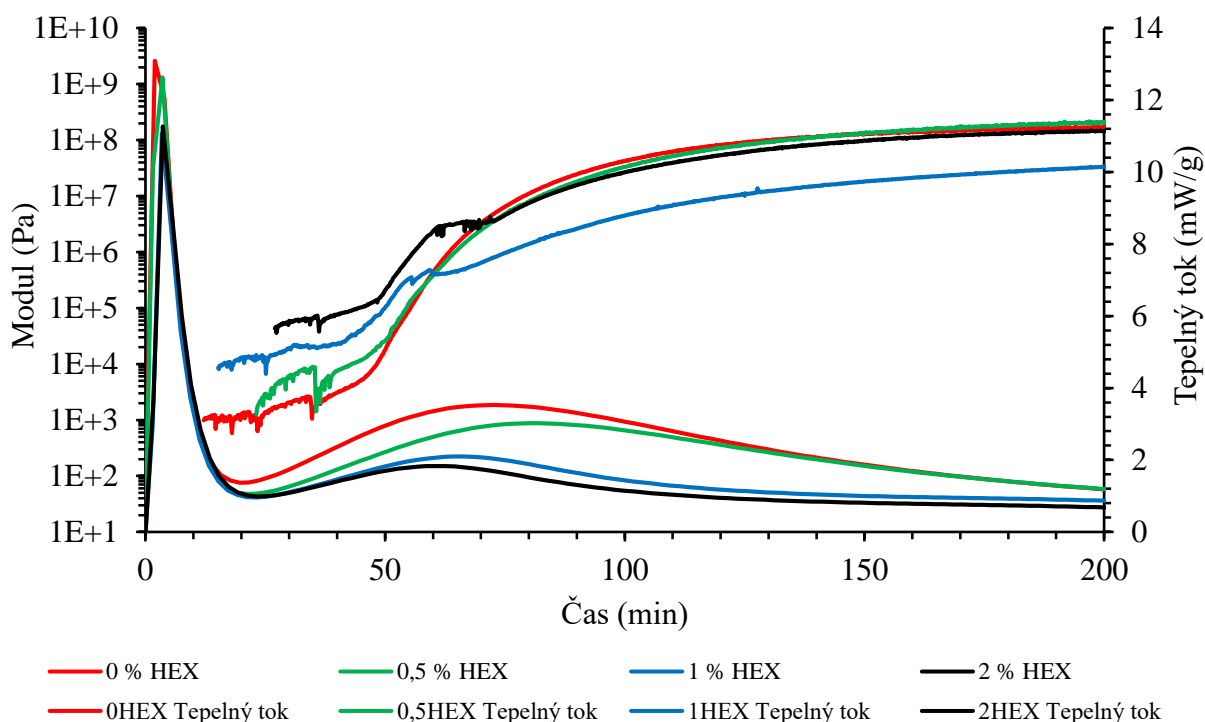
Na obr. 22 dochází k dříve popisovanému rozšiřování dodatečných píků s vyšší dávkou aktivátoru. Očividně je toto rozšiřování píků spjato s posunem prudkého nárustu komplexního modulu G^* , kde dochází k zásadním strukturním změnám. S tím, jak roste dávka aktivátoru se tato oblast posouvá do pozdějších časů. To potvrdily i posuny dob tuhnutí, jak bylo popsáno výše. Moduly mají také s vyšší dávkou aktivátoru méně strmější náběh, což opět potvrzují širší píky a delší doby tuhnutí při vyšších dávkách.

Hodnoty komplexního modulu na počátku hydratace se liší s dávkou aktivátoru, příčinou může být opět adsorpce křemičitanových aniontů. Dávka 4 % Na_2O na počátku nabývá nejvyšších hodnot komplexního modulu, přibližně 1 000 Pa. Vykazuje ze všech největší odpor vůči deformaci na počátku hydratace. O něco níže je položen komplexní modul směsi 5 a 6 % Na_2O , jejichž hodnoty jsou srovnatelné, řádově stovky Pa. Obdobně se v této hladině nachází počáteční hodnoty G^* směsi s 10 % Na_2O . Nejnižší položené počáteční hodnoty má směs s 8 % Na_2O . Opačný trend byl popsán v předchozí kapitole (kap. 3.4.2) u intenzity kalorimetrických píků, kdy 4% směs má nejméně intenzivní dodatečný druhý pík, ale nejvyšší počáteční hodnoty komplexního modulu. U všech směsí nastává s objevením kalorimetrického píku k prudkému nárustu komplexního modulu (resp. elastického a ztrátového modulu), kde, jak již bylo popisováno výše začíná docházet k intenzivní tvorbě primárních hydratačních produktů. Jakmile je tato intenzivní strukturní přeměna u konce dochází ke zpomalení hydratace, poklesu tepelného toku a v rámci časového rozsahu měření k postupnému zpomalení nárůstu hodnot modulů. Vysoké konečné hodnoty komplexního modulu naznačují, že vzorek je rigidní. Konečné hodnoty komplexního modulu se pohybují v rozmezí od $4 \cdot 10^7$ do $1,7 \cdot 10^8$ Pa.

3.4.3.1 Vliv přísady na vývoj viskoelastických parametrů

Tato kapitola se věnuje vlivu přísady na odlišnosti ve vývoji viskoelastických parametrů v porovnání s izotermickou kalorimetrií. Pro měření byla použita směs o dávce 4 % Na_2O s dávkou hexylenglykolu jako přísady o dávce 0,5; 1 a 2 % hmotnosti strusky.

Celkový pohled na vývoj tepla a komplexního modulu během hydratace směsi s dávkou aktivátoru 4 % Na_2O při různých dávkách hexylenglykolu je uveden na obr. 23. Bylo zjištěno, že při vyšších dávkách přísady dochází k posunu počátečních hodnot komplexního modulu oproti referenci, a to směrem k vyšším hodnotám. Jak je vidět na obr. 23, kde je vyneseno i komplexní modul pro dávku přísady 1 % i přes to, že u této směsi vždy došlo v průběhu měření ke vniknutí vody mezi desku a vzorek. Přesto i na této směsi je na počátku, než voda začne zkreslovat výsledek jasné vidět, jak se modul čerstvě namíchané směsi posouvá s vyšší dávkou přísady výše. To bylo pozorováno i v laboratoři při míchání a dávkování vzorku, kdy se jevil značně tužší a hůře se s ním pracovalo.



Obr. 23: Srovnání komplexního modulu G^* s kalorimetrickými křivkami směsi se 4 % Na_2O při různých dávkách přísady hexylenglykolu

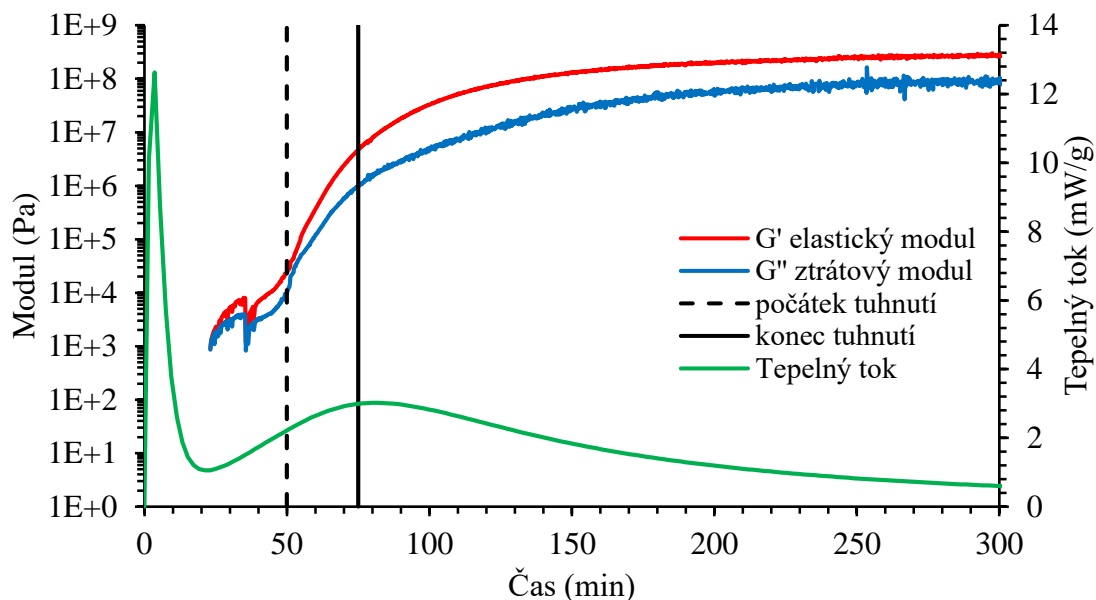
Příčinou mohla být opět adsorpce, a to molekul hexylenglykolu na částice strusky. Hexylenglykol obsahuje polární i nepolární skupiny ve své struktuře, jednu methylovou skupinu a dvě hydroxylové skupiny, které by mohly být vysokým pH deprotonovány a adsorbovány na částice, které se pokrývají vrstvou Ca^{2+} a Mg^{2+} iontů. Vzhledem k tomu, že hexylenglykol má dvě hydroxylové skupiny může docházet k mnoha novým interakcím i mezi částicemi, které se jím prováží. Navíc je amfifilní, tudíž je kompatibilní jak s polárními, tak i nepolárními molekulami. To zároveň s jeho relativně malou flexibilní strukturou umožňuje se adsorbovat a vázat slabými vazbami na mnoho různých míst. Toto provázání částic a blokace hydratace by pravděpodobně mohly způsobovat vyšší počáteční hodnoty modulů a snižovat intenzitu dalšího rozpouštění skelné fáze.

Vývoj komplexních modulů je velmi podobný jako u reference, avšak s větší dávkou přísady dochází v oblasti prudšího nárůstu modulu k chvilkovému ustálení a vytvoření „schodku“, který se více projevuje u vyšších dávek hexylenglykolu. U reference a dávky 0,5 % hexylenglykolu jej nebylo možné pozorovat. Patrně by to mohlo souviset s vývojem tepla v tomto místě, kdy dochází u vyšších obsahů přísady k rozdělení dodatečného píku na dva vzájemně se překrývající píky, tzn. mohlo by opravdu v těchto místech docházet k potlačení hydratace. Příčinou by mohla být například tvorba C-A-S-H gelu ve dvou krocích, adsorpce hexylenglykolu na částice strusky nebo vzájemné působení přísady a rozpouštěných látek. To bylo popisováno v kap. 3.4.2.

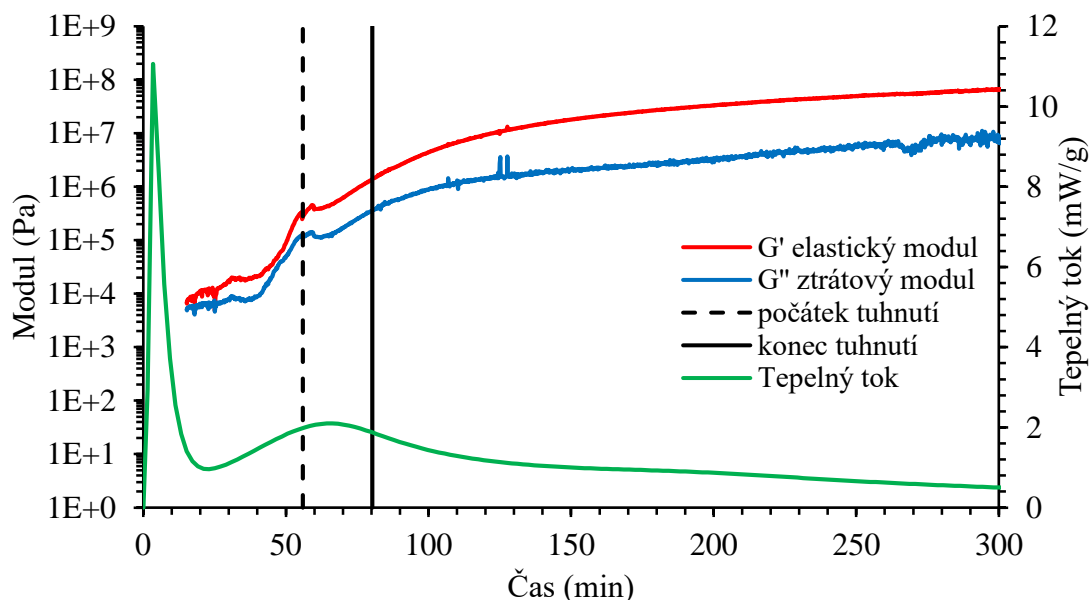
Tyto jevy by mohly vysvětlovat vznik výše diskutovaného chvilkového ustálení modulu („schodku“), kde se na moment zdá, že se viskoelastické vlastnosti vzorku přestaly vyvíjet a strukturní změna se dokončuje, ale hned na to opět začne modul narůstat. To potvrzuje jakési potlačení strukturních změn. Také je z obr. 23 vidět, že komplexní moduly směsí s různým

množstvím přísady dosahují v konečných fázích přibližně shodných hodnot. Vyjma směsi s 1 % přísady, ale to je pravděpodobně způsobeno problémem s vodou, jak bylo zmíněno dříve.

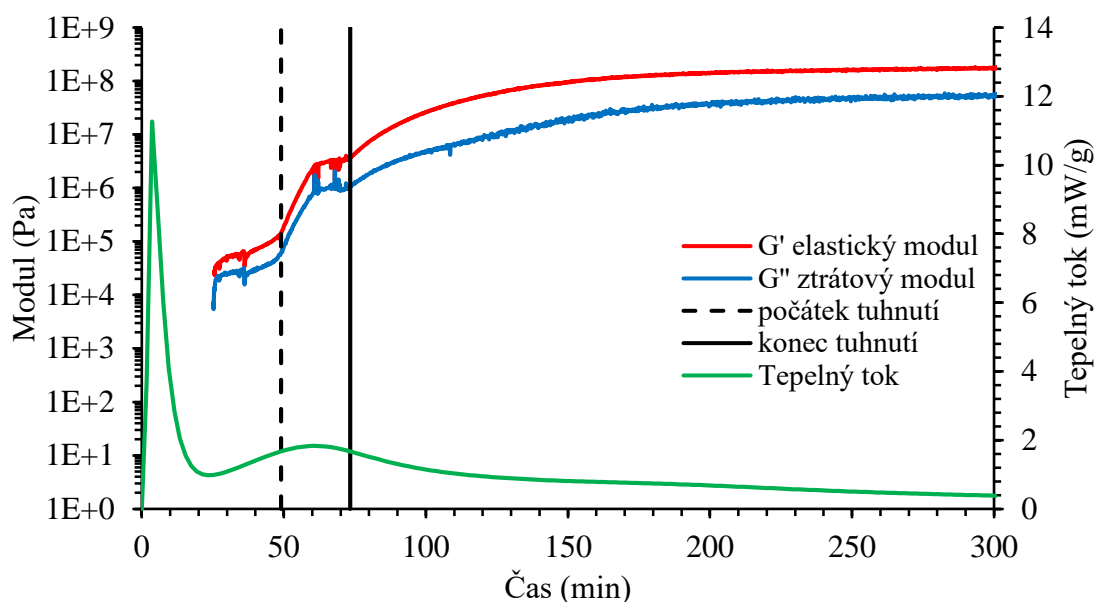
U obsahů přísady 0,5, 1 a 2 % převažuje na počátku (i po celou dobu) elastický modul nad ztrátovým, což vyplývá z obr. 24, 25 a 26. Směsi vykazovaly spíše chování viskoelastické pevné látky a vykazují stejné charakteristiky průběhu, jaké už byly zmiňovány u jiných směsí.



Obr. 24: Srovnání kalorimetrické křivky, počátku a konce tuhnutí s vývojem viskoelastických parametrů směsi s dávkou přísady 0,5 %



Obr. 25: Srovnání kalorimetrické křivky, počátku a konce tuhnutí s vývojem viskoelastických parametrů směsi s dávkou přísady 1 %



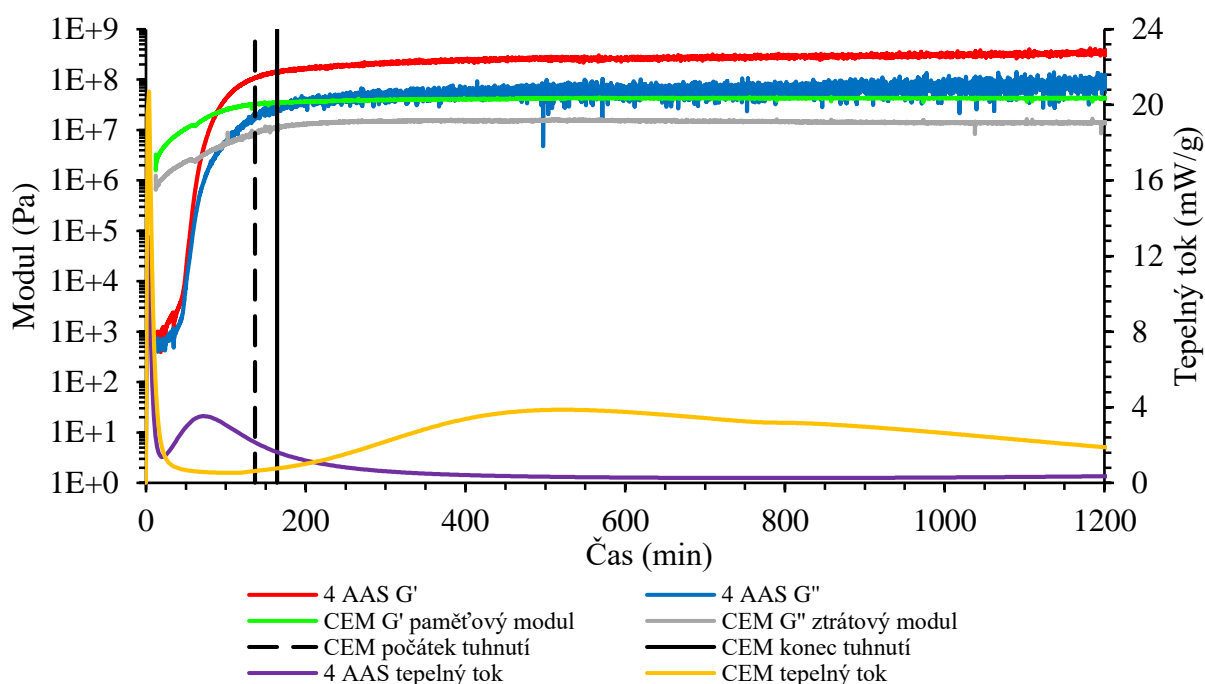
Obr. 26: Srovnání kalorimetrické křivky, počátku a konce tuhnutí s vývojem viskoelastických parametrů směsi s dávkou přísady 2 %

3.4.4 Vývoj viskoelastických parametrů cementu

Pro porovnání byla proměřena kalorimetrická křivka, doby tuhnutí i viskoelastické parametry cementu, avšak při jiném vodním součiniteli. U cementu se pro měření musel volit vodní součinitel odpovídající normální konzistenci. Vodní součinitel 0,35 byl pro cement příliš velký a docházelo k výraznému projevu sedimentace částic v suspenzi, která bude více komentována v další kapitole.

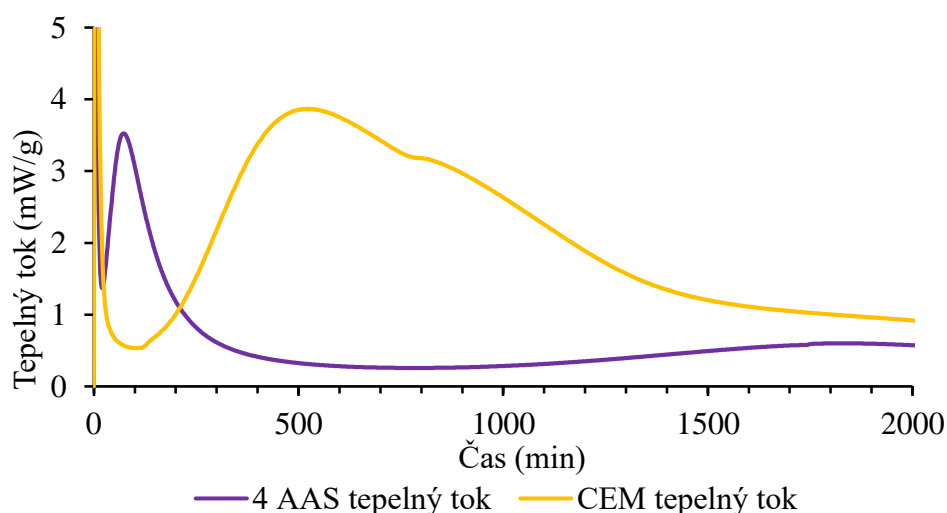
Na obr. 27 je srovnání vývoje modulů s vývojem tepelného toku i s časy tuhnutí cementové směsi. Na pozadí je vykreslen vývoj modulů a tepelného toku alkalicky aktivované strusky pro názornost rozdílů mezi těmito na oko podobnými materiály. Pro tyto účely byla vybrána směs s dávkou aktivátoru 4 % Na_2O . Na první pohled je vidět jeden velký rozdíl. Počáteční hodnoty elastického a ztrátového modulu čerstvě namíchané cementové pasty značně převyšují hodnoty patřící směsi alkalicky aktivované strusky. Dá se říci, že o tři řády. To bylo znát i navenek při přípravě a dávkování vzorku, kdy se s touto cementovou pastou podstatně hůře pracovalo. Mixér byl chvílemi také na hranici svých možností. Také dochází k menšímu a pozvolnějšímu nárůstu modulů než u směsi strusky aktivované vodním sklem, i z důvodu, že cementová směs tuhne pomaleji, jejíž kalorimetrická křivka spadá do typu II (viz kap. 2.4).

Na kalorimetrické křivce se nejprve objevuje iniciační pík. Dle prací [29; 30] se prvnímu píku přiřazuje převážně smáčení a reakce vody s volným vápnem (CaO), trikalciomaluminátem C_3A ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) a hemihydrátem síranu vápenatého. Hydratací C_3A a současnou reakcí s hemihydrátem síranu vápenatého ke vzniku ettringitu ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Ten má, jak je vidět z obr. 27, největší vliv na vývoj viskoelastických parametrů. Obaluje zrna C_3A a na chvíli blokuje jejich rychlou hydrataci.



Obr. 27: Srovnání vývoje viskoelastických parametrů s kalorimetrickou křivkou a časy tuhnutí cementové směsi společně i s viskoelastickými parametry a kalorimetrickou křivkou směsi alkalicky aktivované strusky (4 % Na_2O)

Hlavní pík se, jak je vidět na obr. 28 rozděluje na dva vzájemně se překrývající píky. S náběhem druhého píku dochází k hydrataci trikalciumpilíkátu C_3S ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), který rychle reaguje s vodou a vzniká pojivová fáze C-S-H a portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Třetímu píku je přiřazována hydratace trikalciumpilíkátu. Těmito reakcemi postupně vzniká velmi pevná mikrostruktura hydratačních produktů. Hydratace fáze dikalciumsilikátu C_2S ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) je velmi pomalá a na celkovou reakci má relativně malý vliv.



Obr. 28: Detail dodatečného píku tepelného toku cementové a AAS pasty

Jak je vidět z posunu kalorimetrických křivek, v cementové směsi dochází ke vzniku hlavních hydratačních produktů mnohem později. Potvrzuje to, že struska aktivovaná vodním sklem obecně tuhne a reaguje rychleji než portlandský cement. Avšak již na úpatí druhého píku

byl identifikován počátek a konec tuhnutí. To se děje pravděpodobně proto, že vznikají nejdříve produkty, jako je ettringit a primární C-S-H gel, a to na povrchu částice, kterou obalují. Tím vznikají mezi částicemi s nově vzniklým povrchem interakce prostřednictvím fyzikálních sil, které vedou k nárůstu modulů. Navíc vytvořením soudržné husté sítě částic už v ten daný moment dodají vzorku takovou pevnost a provázanost, že normované stanovení Vicatovou jehlou již proběhlo. Konci tuhnutí také odpovídají moduly, jejichž nárůst se poté zpomaluje. Obdobně jako u alkalicky aktivované strusky. Ovšem nárůst modulů v průběhu hydratace oproti ní není o tolik řádů Pa.

3.4.5 Optimalizace měření pomocí reometru

Tato kapitola shrnuje poznatky, ke kterým se dospělo postupným řešením problémů před a během měření, ale také problémy a negativní vlivy, které mohly ovlivnit měření. Ty je záhodno do budoucna vyřešit nebo alespoň minimalizovat. Některé tyto problémy také popisují publikace [19; 24].

Prvním problémem, který bylo potřeba vyřešit bylo zvolení správné geometrie. Jako nejvhodnější se ukázala být geometrie dvou paralelních desek (PP) o průměru 20 mm. PP geometrie se obecně doporučuje pro měření viskózních látek, past, gelů atd. Její největší výhodou je relativně snadné čištění po skončení měření i v případě, že vzorek zatuhne. Nevýhodou s negativním dopadem na měření mohla být v každém bodě různá smyková rychlost (resp. deformace), která je na okrajích větší než vprostřed desky. To může způsobovat migraci částic k okrajům desky i když ne tolik jako u rotačních měření. Další nevýhodou je pak poměrně intenzivní vysychání měřeného vzorku.

Dále bylo nutné zvolit přiměřený vodní součinitel. Při příliš malé hodnotě by nastal problém v podobě hůře proveditelného míchání a dávkování vzorku. Reometr by nebyl schopný tuhý vzorek stlačit na požadovanou mezeru (gap) mezi spodní a horní deskou. To bylo při vodním součiniteli 0,35 občas pozorováno u směsí s vyššími dávkami aktivátoru. Naopak při velké hodnotě vodního součinitele mají částice v suspenzi tendenci sedimentovat nebo je vzorek příliš tekutý a může z PP geometrie vytéct. Při sedimentaci a migraci částic by se horní deskou měřila v podstatě pouze vrstva vody na povrchu pasty. Tomuto jevu se říká wall-slip efekt a dochází k prokluzu horní desky a neměří se správná odpověď vzorku, ale pouze vrstvy, kde je méně částic. Dochází tím opět ke zkreslení výsledků.

Gap mezi deskami by se měl volit přibližně 10krát větší, než je velikost největších částic v suspenzi. Vzhledem ke granulometrii použité mleté vysokopecní strusky byl zvolen gap o velikosti 1 mm. Jak bylo popisováno v teoretické části vliv na výsledky má i historie vzorku. Tím se myslí vnášení napětí na vzorek během míchání, dávkování atd. Z toho důvodu byla snaha postup míchání a dávkování vzorku, včetně dosažení trim-gap, dodržovat v rámci možností stále stejný. Trim-gap se volil 1,1 mm a vzorku bylo potřeba nadávkovat tak akorát, aby nebylo potřeba špachtlí odstraňovat velké množství přebývajícího vzorku.

Zároveň při trimování nesmí dojít k odstranění vzorku zpod desky. Ideální nadávkování vzorku je uvedeno na obr. 29.



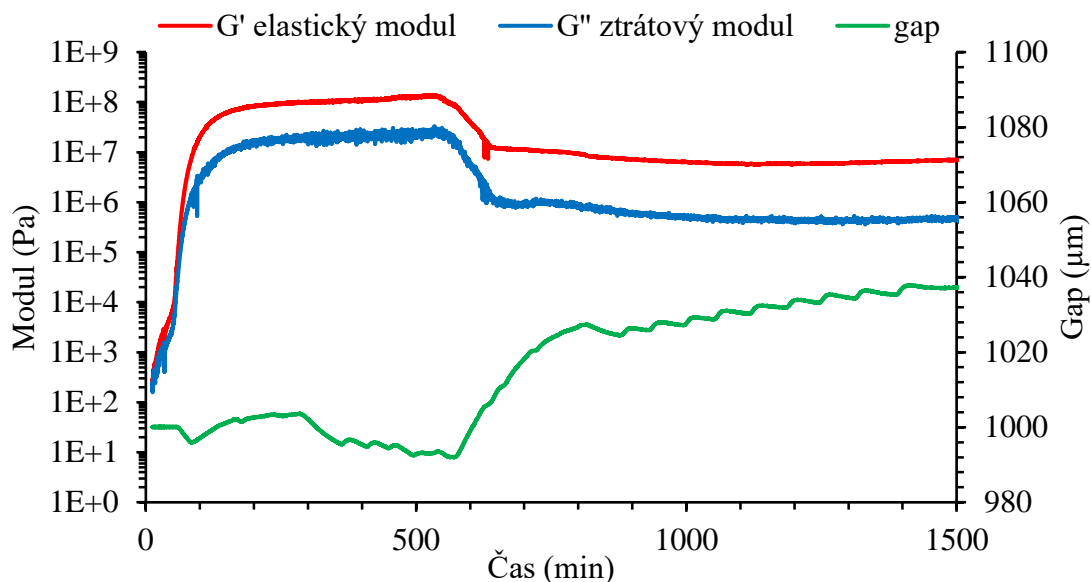
Obr. 29: Správné dávkování + trimování vzorku

Výsledky prvních měření přesto nebyly odpovídající. Během hydratace docházelo namísto růstu k propadu modulů. Mezi největší problémy alkalicky aktivovaných systémů patří totiž tendence se smršťovat vlivem vysychání. S tím je spojen vznik trhlin a prasklin. Odpařování vody ze vzorku bylo potlačováno použitím solvent-trap, který eliminuje nebo alespoň minimalizuje odpařování rozpouštědla. Solvent-trap byl přiklápěn na geometrii, v jejíž drážce bylo nadávkováno malé množství vody. Pokud bylo vody v drážce příliš, mohla se voda přelít do vzorku a znehodnotit měření. To se dělo při měření AAS směsi s 1 % přísady. Díky vodě v drážce se prostor mezi deskami a vzorkem utěsnil a odpařování rozpouštědla bylo potlačeno. Při delších měřeních však docházelo k odpaření vody z drážky a prostor dále nebyl izolován. Tento problém by se pro budoucí měření mohl vyřešit například v podobě kanálku který bude v solvent-trap uzavřeném prostoru umístěn okolo vzorku a naplní se vodou. Následně se drážka na horní desce naplní olejem, který se neodpaří tak snadno jako voda a prostor zůstane po delší dobu izolovaný. To bylo vyzkoušeno mimo měření a výsledky prezentované v této práci. Kanálek byl vytvořen ze dvou tenkých válečků z plastelíny. Ve stejném časovém úseku nedocházelo tak rychle nebo vůbec k vysychání vzorku, které by vedlo ke zkreslení či znehodnocení výsledků. Proto bude tato metoda dále optimalizována, a to zejména za účelem zjednodušení jejího provedení.

Během prvních měření bylo pozorováno, že hned na začátku po dosažení gapu 1 mm se reometr ustaluje na nulové hodnotě normálové síly. Tím zajistí, aby netlačil nebo netahal vzorek směrem vzhůru. V průběhu tuhnutí vlivem smrštění normálová síla výrazně klesala, a proto bylo přednastaveno hlídání hodnot této síly na 0 N s tolerancí 0,1 N. Reometr toho dosahuje kompenzováním gapu mezi deskami, resp. horní deska se přitlačuje, jak se vzorek smršťuje.

Popraskání vzorku vlivem vysychání a smrštění způsobovalo v průběhu času náhlý propad modulů, přičemž se začal zvětšovat gap mezi deskami, jak ukazuje obr. 30. Popraskáním se mohly pravděpodobně malé kusy zatuhlé popraskané směsi dostat mezi desky kam se musely vejít. Tím narůstal gap, aby se dodržela nulová hodnota normálové síly. Navíc na horní desce byly přilepeny zatuhlé kusy, které nepřilnuly ke spodní desce, a tak měření již neodpovídalo celistvému vzorku, který má být rozprostřen po celém průměru desky.

K tomuto jevu mohlo přispět i to, že se v průběhu času tím, jak materiál tuhne posouvá LVE oblast směrem k nižším smykovým deformacím. V čase propadu modulů patrně mohlo docházet tedy i k tomu, že se hodnota smykové deformace, při které měření probíhalo nacházela již mimo LVE oblast. Došlo k poškození struktury.



Obr. 30: Ukázka propadu modulů a nárustu gap pro směs alkalicky aktivované strusky s 4 % Na_2O

Jev z obr. 25 nebyl pozorován pouze u AAS s přísadou a vzorek po měření nebyl popraskán. To potvrzuje, že hexylenglykol působí jako protismršťovací přísada. Negativní vliv na měření mohl mít i pohyb osob v laboratoři, náruživé zavírání a otevírání dveří apod. Docházelo totiž k otřesům, které měření často zkreslovaly či úplně znehodnotily, což bylo ostatně patrné již v předcházejících kapitolách v podobě „zubů“, rozhozu hodnot na křivkách popisujících vývoj viskoelastických parametrů hlavně v oblasti čerstvě namíchané směsi.

Před každým měřením vývoje viskoelastických parametrů byla vybrána vhodná smyková deformace z LVE oblasti pomocí procedury amplitude-sweep při konstantní frekvenci. Konstantní nízká frekvence 1 rad/s byla vybrána na základě několika provedených měření při různých frekvencích. Nicméně tato hodnota umožnila, v rámci možností, provádět měření všech směsí při stejné smykové deformaci, která se nacházela v LVE oblasti. Avšak u některých směsí se jednalo o hraniční hodnotu. Bylo potřeba zvážit, že vyšší hodnoty deformace jsou výhodnější pro přístroj, pro který jsou snáze měřitelné, ale nižší hodnoty jsou naopak šetrnější pro vzorek, jelikož jej nepoškozují.

4 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo sledovat vývoj viskoelastických parametrů směsí alkalicky aktivované strusky pomocí oscilačního režimu hybridního reometru, současně se stanovením dob tuhnutí a následným proměřením kalorimetrických křivek obdobné sady směsí prostřednictvím izotermického kalorimetru. Tyto výsledky byly porovnány mezi sebou a byla potvrzena jejich spojitost se změnami struktury během hydratace a provázanost uvedených metod.

Metoda pro sledování viskoelastických parametrů v čase byla optimalizována a přizpůsobena materiálu, u kterých se při tomto měření vyskytuje hned několik problémů. Uspořádání dvou paralelních desek s průměrem 20 mm se osvědčilo jako vhodná geometrie pro tyto měření, přičemž gap mezi deskami byl volen asi desetkrát větší, než byla velikost částic strusky. V průběhu měření byla reometrem kontrolována normálová síla, čímž se snížil negativní vliv smrštění na vývoj viskoelastických parametrů. Se smršťováním je spojeno vysychání vzorku a pro jeho potlačení byl používán solvent-trap. Bylo nutné také standardizovat postup přípravy vzorku a zvolit vhodný vodní součinitel, aby se se vzorkem relativně dobře manipulovalo a zároveň nedocházelo k sedimentaci částic ve vzorku.

Dosažené výsledky ukazují, že prudký nárůst hodnot modulů odpovídá momentu na kalorimetrických křivkách, kde se intenzivně tvoří primární produkty hydratace a dochází ke strukturním změnám. To dokládají i stanovené doby tuhnutí. Dále bylo pozorováno, že s rostoucí dávkou aktivátoru docházelo k posunu prudkého nárůstu modulů k pozdějším časům, stejně tak jak se posouvaly maxima píků kalorimetrických křivek a k menší strmosti průběhu modulů s tím, jak se kalorimetrické píky rozšiřovaly. Počáteční hodnoty modulů měly spíše tendenci klesat a zároveň se u směsí s 8 a 10 % Na_2O začínala více projevovat viskózní složka vlivem adsorpce křemičitanových iontů na částice strusky. Byl sledován také vliv hexylenglykolu na průběh modulů, kdy docházelo k chvilkovému zpomalení jejich růstu, obdobně jak dochází k rozdělení dodatečného píku kalorimetrické křivky na dva vzájemně se překrývající píky. Pouze pro porovnání byla sledována i hydratace cementu pomocí stejných metod. Zajímavé je, že je chování a pravděpodobně také pochody probíhající v cementu odlišné od alkalicky aktivované strusky.

Z toho důvodu by mohlo být do budoucna perspektivní pro vzájemné porovnání i lepší pochopení chování směsí alkalicky aktivované strusky sledovat vývoj viskoelastických parametrů během hydratace za použití různých aktivátorů například NaOH , Na_2CO_3 atd. nebo také směsí připravených z různých prekurzorů. Dále by bylo dobré metodu dále optimalizovat a zjednodušovat, a to například umístěním mramorové desky mezi reometr a stůl pro eliminaci otřesů, vyrobením solvent-trap s kanálkem v jeho vnitřním prostoru pro lepší potlačení vysychání vzorku nebo desky s více zdrsňeným povrchem ke snížení wall-slip efektu.

5 REFERENCE

- [1] SCRIVENER, Karen L., Vanderley M. JOHN a Ellis M. GARTNER. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. *Cement and Concrete Research* [online]. 2018, **114**, 2-26 [cit. 2019-05-19]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.03.015. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884618301480>
- [2] Cement production globally and in the U.S. from 2010 to 2018 (in million metric tons). *Statista* [online]. New York: Statista, 2019 [cit. 2019-05-19]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/219343/cement-production-worldwide/>
- [3] PROVIS, John, ed. a Jannie VAN DEVENTER, ed. *Alkali activated materials: state-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM*. New York: Springer, 2013. ISBN 978-94-007-7671-5.
- [4] PROVIS, John. Alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research* [online]. 2018, **114**, 40-48 [cit. 2019-04-30]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.02.009. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884616307700>
- [5] PACHECO-TORGAL, F., ed., J. LABRINCHA, ed., C. LEONELLI, ed., A. PALOMO, ed. a P. CHINDAPRASIRT, ed. *Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes*. Waltham, MA: Woodhead Pub., 2014. ISBN 978-178-2422-761.
- [6] SHI, Caijun, P. KRIVENKO a D. ROY. *Alkali-activated cements and concretes*. London: Taylor & Francis, 2006. ISBN 0-415-70004-3.
- [7] Základní informace o vodním skle. In: *Vodní sklo* [online]. Praha: Vodní sklo, 2014 [cit. 2019-04-22]. Dostupné z: <http://www.vodnisklo.cz/cz/clanky/zakladni-informace-o-vodnim-skle>
- [8] KNĚZEK, Josef. *Ekologické a ekonomické zpracování průmyslových odpadních materiálů: Stavební kompozity s aplikací jemnozrnných průmyslových odpadních materiálů*. Brno: Výzkumný ústav stavebních hmot, 2012. ISBN 978-80-87397-05-3.
- [9] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-708-0568-4.
- [10] KUTZ, Myer. *Environmentally conscious materials and chemicals processing*. Hoboken, N.J.: John Wiley, 2007. ISBN 978-047-1739-043.
- [11] BÍLEK, V. *Alkalicky aktivované systémy*. Brno, 2017, 163, xxi. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

- [12] AİTCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton*. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) a Českou betonářskou společnost vydalo Informační centrum ČKAIT, 2005. Betonové stavitelství. ISBN 80-867-6939-9.
- [13] SHI, Caijun a Robert L. DAY. A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements. *Cement and Concrete Research* [online]. 1995, **25**(6), 1333-1346 [cit. 2019-05-03]. DOI: 10.1016/0008-8846(95)00126-W. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/000888469500126W>
- [14] FERNANDEZ-JIMENEZ, A., F. PUERTAS a A. ARTEAGA. Determination of kinetic equations of alkaline activation of blast furnace slag by means of calorimetric data. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 1998, **52**(3), 945-955 [cit. 2019-05-03]. DOI: 10.1023/A:1010172204297. ISSN 14182874. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1010172204297>
- [15] PUERTAS, F., M. PALACIOS, H. MANZANO et al. C-A-S-H gels formed in alkali-activated slag cement pastes. Structure and effect on cement properties and durability. *MATEC Web of Conferences* [online]. 2014, **11**(01002) [cit. 2019-04-30]. DOI: 10.1051/mateconf/20141101002. ISSN 2261-236X. Dostupné z: <http://www.matec-conferences.org/10.1051/mateconf/20141101002>
- [16] CHEN, W. a H. J. H. BROUWERS. The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag. *Journal of Materials Science* [online]. 2007, **42**(2), 428-443 [cit. 2019-04-30]. DOI: 10.1007/s10853-006-0873-2. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-006-0873-2>
- [17] ROUSSEL, Nicolas, ed. *Understanding the Rheology of Concrete*. Philadelphia: Woodhead Publishing, 2012. ISBN 978-0-85709-028-7.
- [18] KASHANI, Alireza, John L. PROVIS, Greg G. QIAO a Jannie S.J. VAN DEVENTER. The interrelationship between surface chemistry and rheology in alkali activated slag paste. *Construction and Building Materials* [online]. 2014, **65**, 583-591 [cit. 2019-05-16]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.127. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061814004607>
- [19] MEZGER, Thomas. *Applied Rheology: With Joe Flow on Rheology Road*. 5th edition. Graz, Austria: Anton Paar, 2015. ISBN 978-3-9504016-0-8.
- [20] M. WYSS, Hans, Ryan J. LARSEN a David A. WEITZ. *Oscillatory Rheology: Measuring the Viscoelastic Behaviour of Soft Materials* [online]. Darmstadt: GIT VERLAG GmbH & Co. KG, 2007, **3**(4) [cit. 2019-05-01]. Dostupné z: http://www.mate.tue.nl/~wyss/home/resources/publications/2007/Wyss_GIT_Lab_J_2007.pdf

- [21] *Centre for Industrial Rheology: Viscosity & Rheology Glossary* [online]. Warnford: The Centre for Industrial Rheology & The Rheology School, 2013 [cit. 2019-05-01]. Dostupné z: <http://www.rheologyschool.com/advice/rheology-glossary>
- [22] *CEMENT and CONCRETE RESEARCH: use of oscillatory shear to study flow behavior of fresh cement paste*. USA: Pergamon Press, 1993, **23**(2). ISSN 0008-8846.
- [23] NEHDI, M. a S. AL MARTINI. Estimating time and temperature dependent yield stress of cement paste using oscillatory rheology and genetic algorithms. *Cement and Concrete Research* [online]. 2009, **39**(11), 1007-1016 [cit. 2019-05-02]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.07.011. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884609001719>
- [24] FEYS, Dimitri, Rolands CEPURITIS, Stefan JACOBSEN, Karel LESAGE, Egor SECRIERU a Ammar YAHIA. Measuring Rheological Properties of Cement Pastes: Most common Techniques, Procedures and Challenges. *RILEM Technical Letters* [online]. 2017, **2**, 129-135 [cit. 2019-05-02]. DOI: 10.21809/rilemtechlett.2017.43. ISSN 2518-0231. Dostupné z: <https://letters.rilem.net/index.php/rilem/article/view/43>
- [25] PAPO, Adriano a Luciano PIANI. Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research* [online]. 2004, **34**(11), 2097-2101 [cit. 2019-05-02]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.03.017. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884604001309>
- [26] TORRES-CARRASCO, Manuel, Carlos RODRÍGUEZ-PUERTAS, María del Mar ALONSO a Francisca PUERTAS. Alkali activated slag cements using waste glass as alternative activators. Rheological behaviour. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* [online]. 2015, **54**(2), 45-57 [cit. 2019-05-20]. DOI: 10.1016/j.bsecv.2015.03.004. ISSN 03663175. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0366317515000254>
- [27] ŽIVICA, Vladimír. Effects of type and dosage of alkaline activator and temperature on the properties of alkali-activated slag mixtures. *Construction and Building Materials* [online]. 2007, **21**(7), 1463-1469 [cit. 2019-05-12]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2006.07.002. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061806001528>
- [28] BÍLEK, Vlastimil, Lukáš KALINA, Radoslav NOVOTNÝ, Jakub TKACZ a Ladislav PAŘÍZEK. Some Issues of Shrinkage-Reducing Admixtures Application in Alkali-Activated Slag Systems. *Materials* [online]. 2016, **9**(6), 1-12 [cit. 2019-05-15]. DOI: 10.3390/ma9060462. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/9/6/462>

- [29] MOSTAFA, N.Y. a P.W. BROWN. Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry. *Thermochimica Acta* [online]. 2005, **435**(2), 162-167 [cit. 2019-05-15]. DOI: 10.1016/j.tca.2005.05.014. ISSN 00406031. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603105002650>
- [30] GRUYAERT, E., N. ROBEYST a N. DE BELIE. Study of the hydration of Portland cement blended with blast-furnace slag by calorimetry and thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2010, **102**(3), 941-951 [cit. 2019-05-15]. DOI: 10.1007/s10973-010-0841-6. ISSN 1388-6150. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-010-0841-6>

6 SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Rozdělení alkalických aktivátorů do skupin podle chemického složení, kde $M = Na^+$, K^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , čerpáno z [8]	7
Tab. 2: Typické chemické složení mleté granulované vysokopecní strusky v (hm.%) – uvedeny hlavní složky. Může obsahovat v malých množstvích také například Na_2O , K_2O , TiO_2 atd., převzato z [10].....	10
Tab. 3: Fázové složení použité mleté granulované vysokopecní strusky v (%)	18
Tab. 4: Chemické složení použité mleté granulované vysokopecní strusky v (hm.%).....	18
Tab. 5: Složení sodného vodního skla v (%).....	18
Tab. 6: Množství jednotlivých složek v (g) pro přípravu směsí strusky aktivované vodním sklem	19

7 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Zjednodušené schéma vysoké pece [9].....	9
Obr. 2: Znázornění typů kalorimetrických křivek s vyznačenými periodami, převzato z [13]	12
Obr. 3: Schéma modelu dvou desek, kde h je mezera mezi nimi (m), s dráha vychýlení (m), F působící síla (N), A plocha (m^2), φ úhel vychýlení (rad) [19].....	14
Obr. 4: Schématická ukázka průběhu oscilačního měření, kde je aplikována deformace a měřeno smykové napětí, převzato z [19]	15
Obr. 5: Znázornění sinusových křivek s rozdělením materiálů dle jejich fázového posunu [20]	15
Obr. 6: Vektorové znázornění spojitosti mezi komplexním modulem G^* , elastickým modulem G' , ztrátovým modulem G'' a úhlem fázového posunu δ [19].....	16
Obr. 7: Ukázka amplitude-sweep křivek při stanovení hranice lineárně viskoelastické oblasti γ_L [19]	16
Obr. 8: Vliv dávky aktivátoru (% Na_2O) na tuhnutí směsí aktivovaných vodním sklem	22
Obr. 9: Vliv dávky hexylenglykolu na tuhnutí směsí aktivované dávkou vodního skla odpovídající 4 % Na_2O	23
Obr. 10: Vlevo – počáteční fáze průběhu kalorimetrické křivky během hydratace alkalicky aktivované strusky s různou dávkou aktivátoru (% Na_2O), vpravo – detailní pohled na iniciační pík v prvních 20 minutách.....	24
Obr. 11: Pozdní fáze kalorimetrické křivky v průběhu hydratace alkalicky aktivované strusky s různou dávkou aktivátoru (% Na_2O)	24
Obr. 12: Vpravo – počáteční fáze průběhu kalorimetrické křivky během hydratace směsí alkalicky aktivované strusky se 4 % Na_2O s různou dávkou hexylenglykolu (%), vlevo – detailní pohled na iniciační pík v prvních 20 minutách	25
Obr. 13: Pozdní fáze kalorimetrické křivky v průběhu hydratace směsí alkalicky aktivované strusky se 4 % Na_2O s různou dávkou hexylenglykolu (%)	26
Obr. 14: Závislost modulů na smykové deformaci pro stanovení LVE oblasti směsí alkalicky aktivované strusky se 4 % Na_2O	27
Obr. 15: Srovnání kalorimetrické křivky, počátku a konce tuhnutí s vývojem viskoelastických parametrů směsí s dávkou aktivátoru 4 % Na_2O	28
Obr. 16: Srovnání kalorimetrické křivky, počátku a konce tuhnutí s vývojem viskoelastických parametrů směsí s dávkou aktivátoru 5 % Na_2O	29
Obr. 17: Srovnání kalorimetrické křivky, počátku a konce tuhnutí s vývojem viskoelastických parametrů směsí s dávkou aktivátoru 6 % Na_2O	29

Obr. 18: Srovnání kalorimetrické křivky, počátku a konce tuhnutí s vývojem viskoelastických parametrů směsi s dávkou aktivátoru 8 % Na_2O	30
Obr. 19: Detail počáteční fáze vývoje viskoelastických parametrů směsi s dávkou aktivátoru 8 % Na_2O	30
Obr. 20: Srovnání kalorimetrické křivky, počátku a konce tuhnutí s vývojem viskoelastických parametrů směsi s dávkou aktivátoru 10 % Na_2O	31
Obr. 21: Detail počáteční fáze vývoje viskoelastických parametrů směsi s dávkou aktivátoru 10 % Na_2O	31
Obr. 22: Srovnání komplexního modulu G^* s kalorimetrickými křivkami směsí s dávkou aktivátoru 4, 5, 6, 8 a 10 % Na_2O	32
Obr. 23: Srovnání komplexního modulu G^* s kalorimetrickými křivkami směsi se 4 % Na_2O při různých dávkách přísady hexylenglykolu	34
Obr. 24: Srovnání kalorimetrické křivky, počátku a konce tuhnutí s vývojem viskoelastických parametrů směsi s dávkou přísady 0,5 %	35
Obr. 25: Srovnání kalorimetrické křivky, počátku a konce tuhnutí s vývojem viskoelastických parametrů směsi s dávkou přísady 1 %	35
Obr. 26: Srovnání kalorimetrické křivky, počátku a konce tuhnutí s vývojem viskoelastických parametrů směsi s dávkou přísady 2 %	36
Obr. 27: Srovnání vývoje viskoelastických parametrů s kalorimetrickou křivkou a časy tuhnutí cementové směsi společně i s viskoelastickými parametry a kalorimetrickou křivkou směsi alkalicky aktivované strusky (4 % Na_2O)	37
Obr. 28: Detail dodatečného píku tepelného toku cementové a AAS pasty	37
Obr. 29: Správné dávkování + trimování vzorku	39
Obr. 30: Ukázka propadu modulů a nárustu gap pro směs alkalicky aktivované strusky s 4 % Na_2O	40

8 PŘÍLOHY

8.1 Příloha č. 1: Granulometrie mleté granulované vysokopecní strusky

Median= 10.65 μm

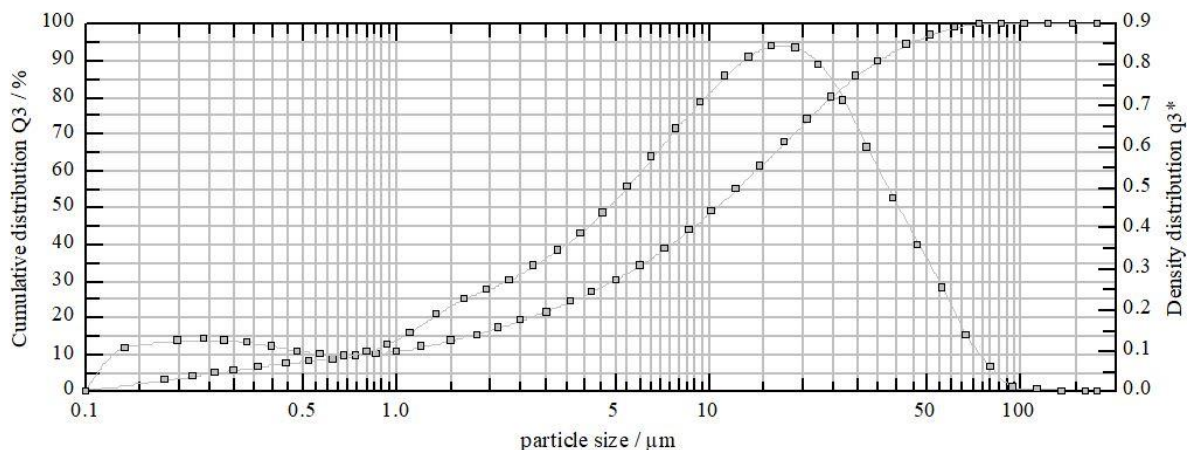
Modus= 15.94 μm

Mean = 15.08 μm

x_{99} = 66.63 μm

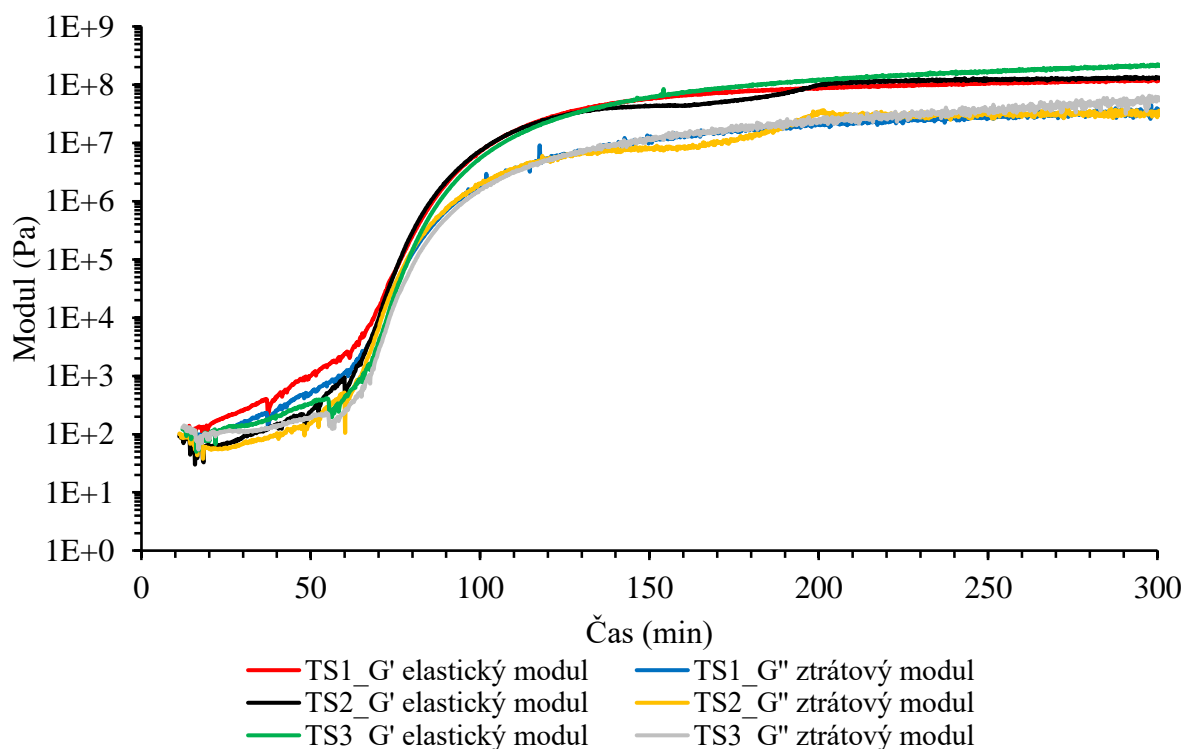
x_{50} = 10.65 μm

x_{90} = 35.59 μm



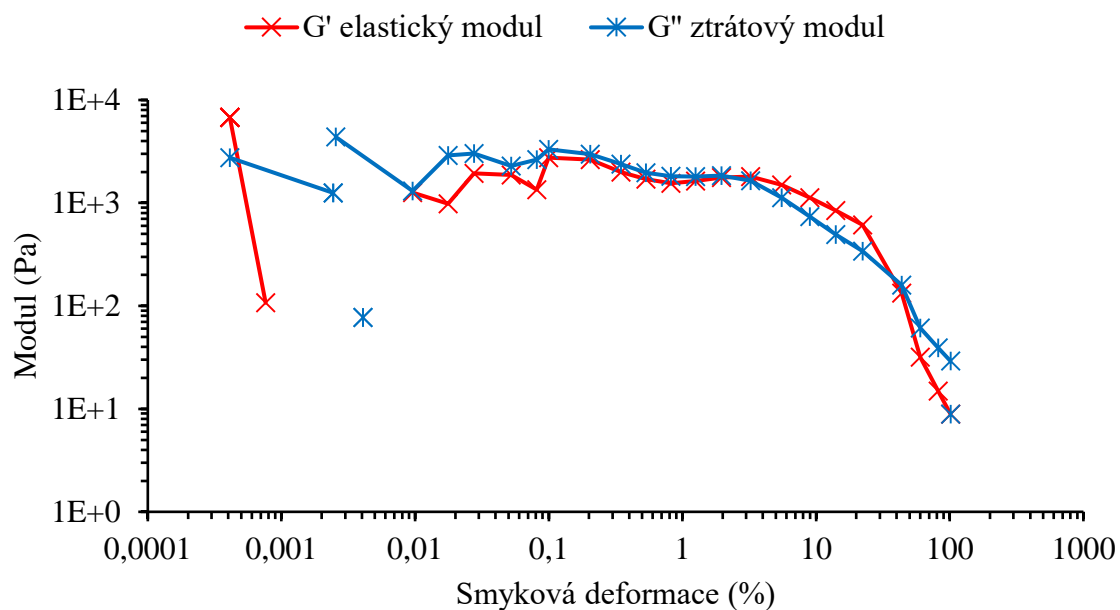
Granulometrické křivky použité mleté granulované vysokopecní strusky

8.2 Příloha č. 2: Ukázka opakovatelnosti reologických měření

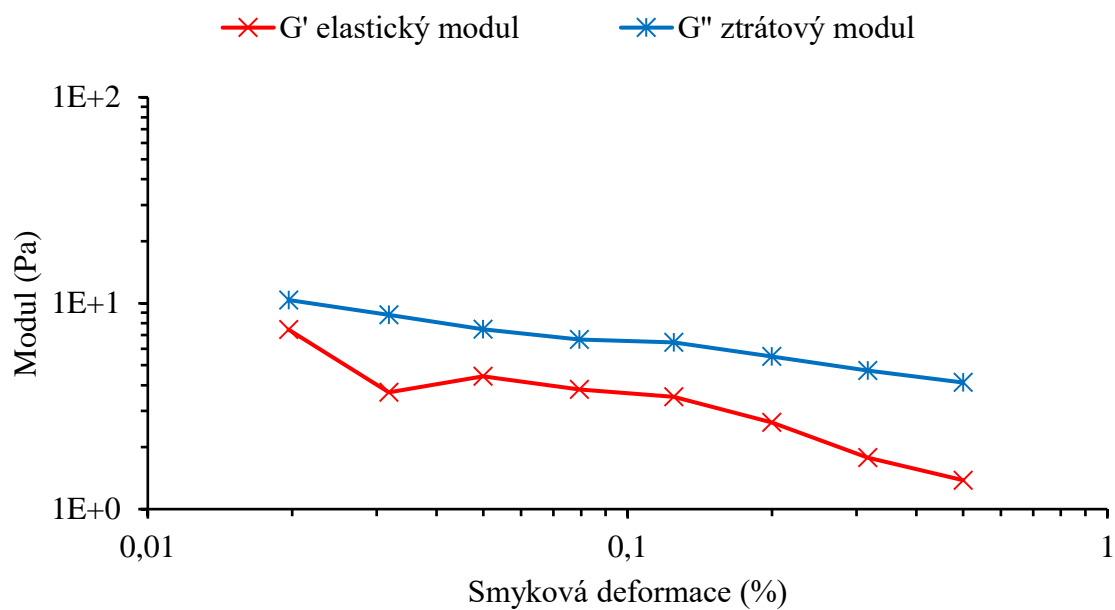


Ukázka opakovatelnosti reologických měření pro směs alkalicky aktivované strusy s dávkou aktivátoru 6 % Na_2O , kde TS = time-sweep procedura

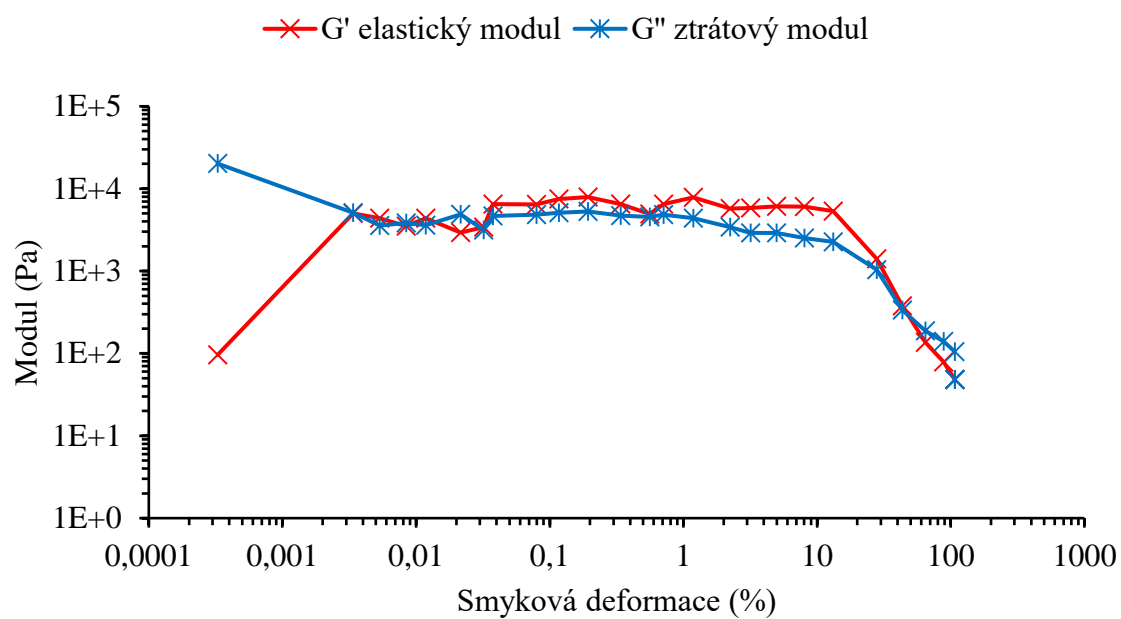
8.3 Příloha č. 3: LVE oblasti směsí



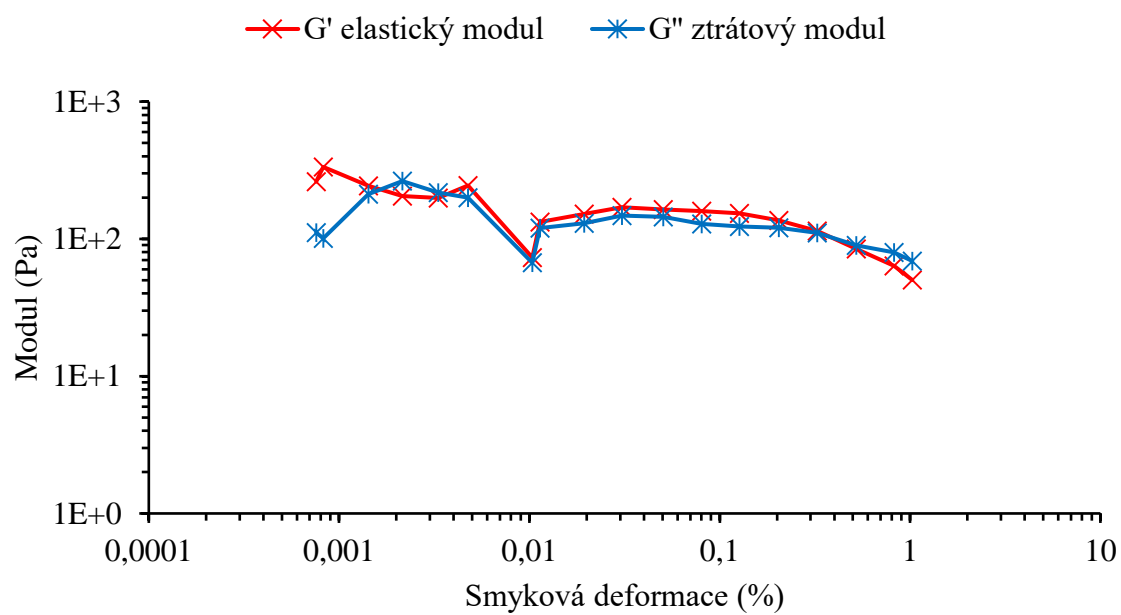
Závislost modulů na smykové deformaci pro stanovení LVE oblasti směsi alkalicky aktivované strusky se 4 % Na₂O



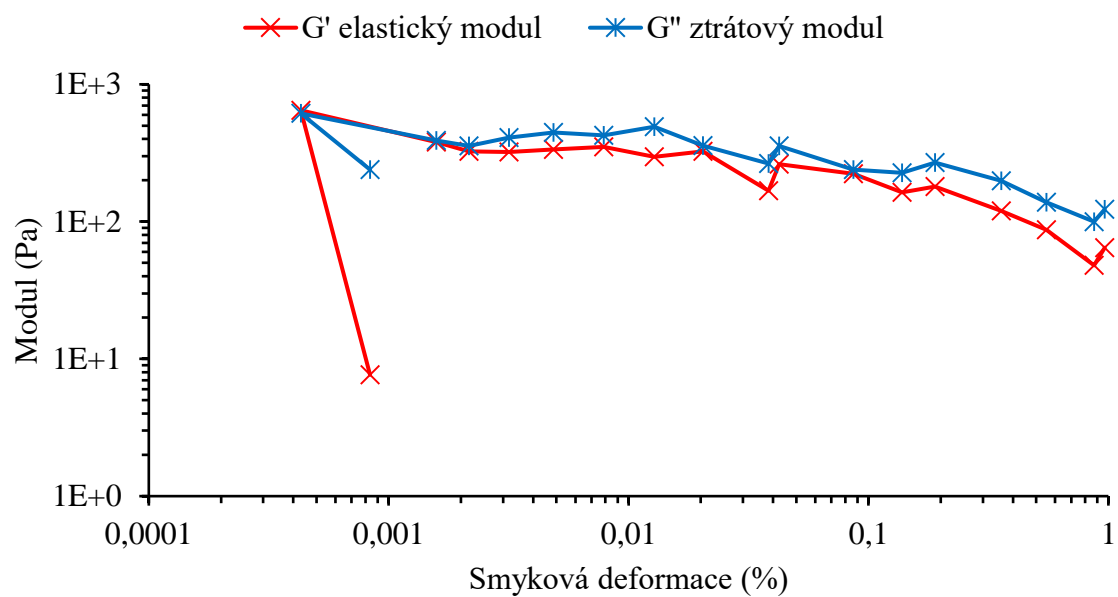
Závislost modulů na smykové deformaci pro stanovení LVE oblasti směsi alkalicky aktivované strusky s 5 % Na₂O



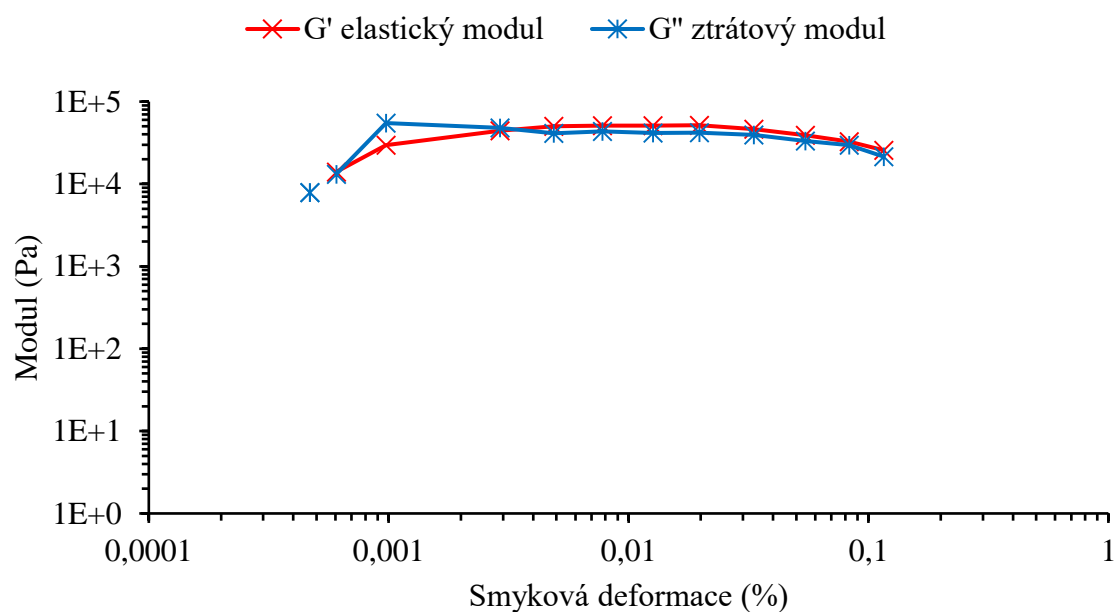
Závislost modulů na smykové deformaci pro stanovení LVE oblasti směsi alkalicky aktivované strusky s 6 % Na_2O



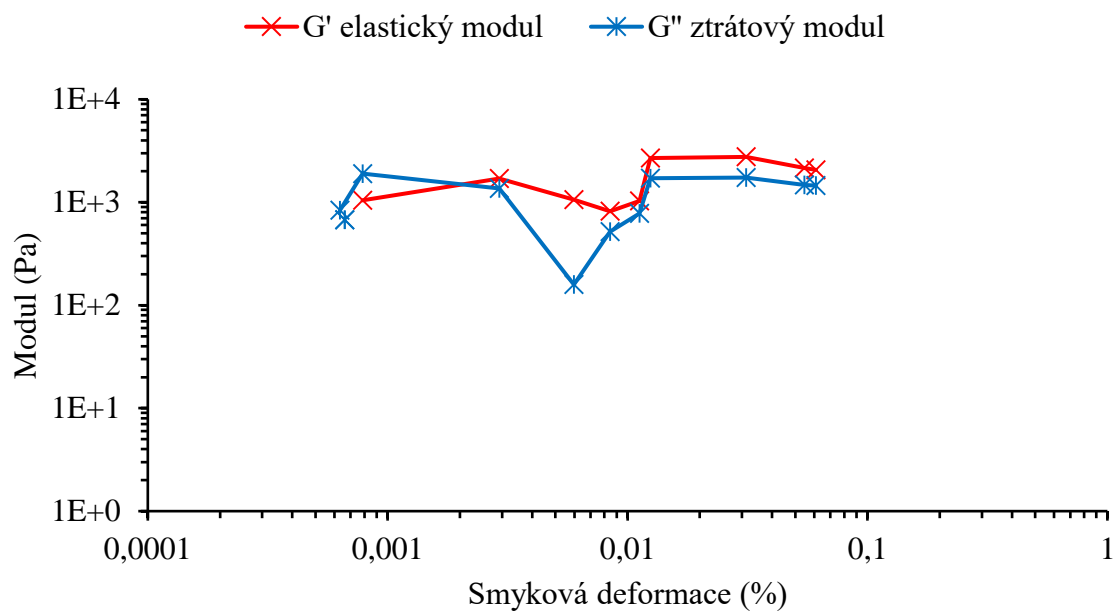
Závislost modulů na smykové deformaci pro stanovení LVE oblasti směsi alkalicky aktivované strusky s 8 % Na_2O



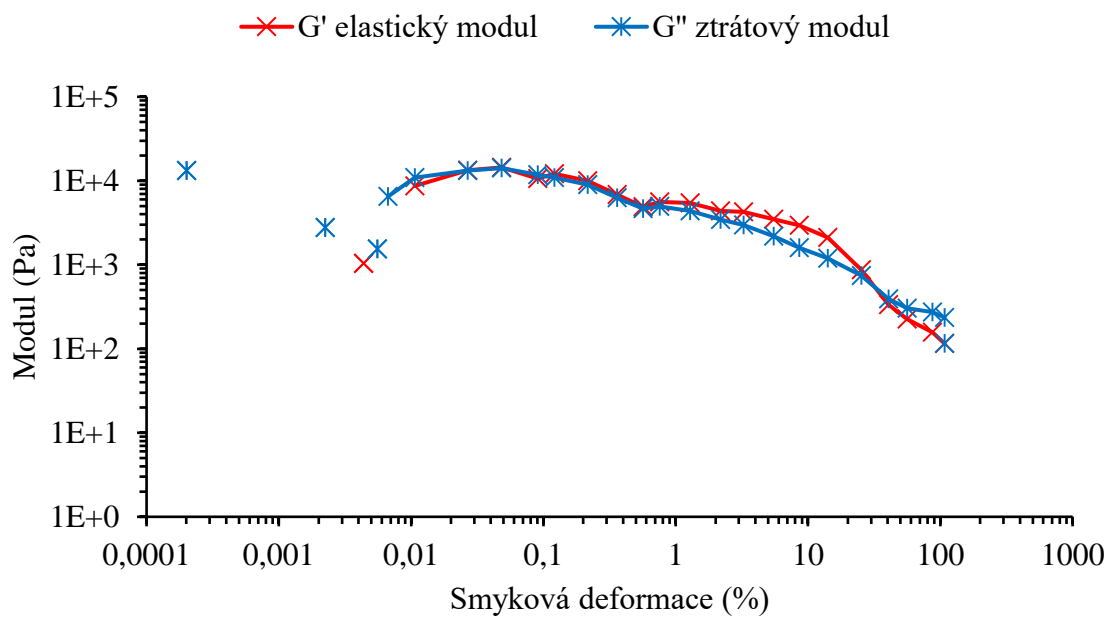
Závislost modulů na smykové deformaci pro stanovení LVE oblasti směsi alkalicky aktivované strusky s 10 % Na_2O



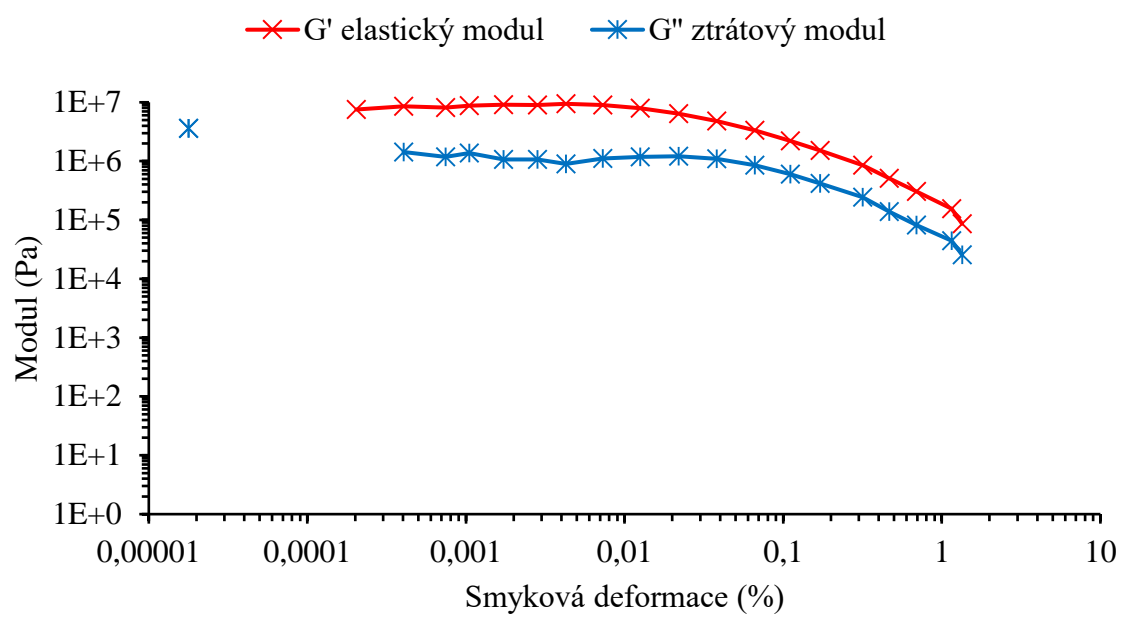
Závislost modulů na smykové deformaci pro stanovení LVE oblasti směsi alkalicky aktivované strusky se 4 % Na_2O a 0,5 % hexylenglykolu



Závislost modulů na smykové deformaci pro stanovení LVE oblasti směsi alkalicky aktivované strusky se 4 % Na_2O a 1 % hexylenglykolu



Závislost modulů na smykové deformaci pro stanovení LVE oblasti směsi alkalicky aktivované strusky se 4 % Na_2O a 2 % hexylenglykolu



Závislost modulů na smykové deformaci pro stanovení LVE oblasti cementové směsi s vodním součinitelem 0,275